

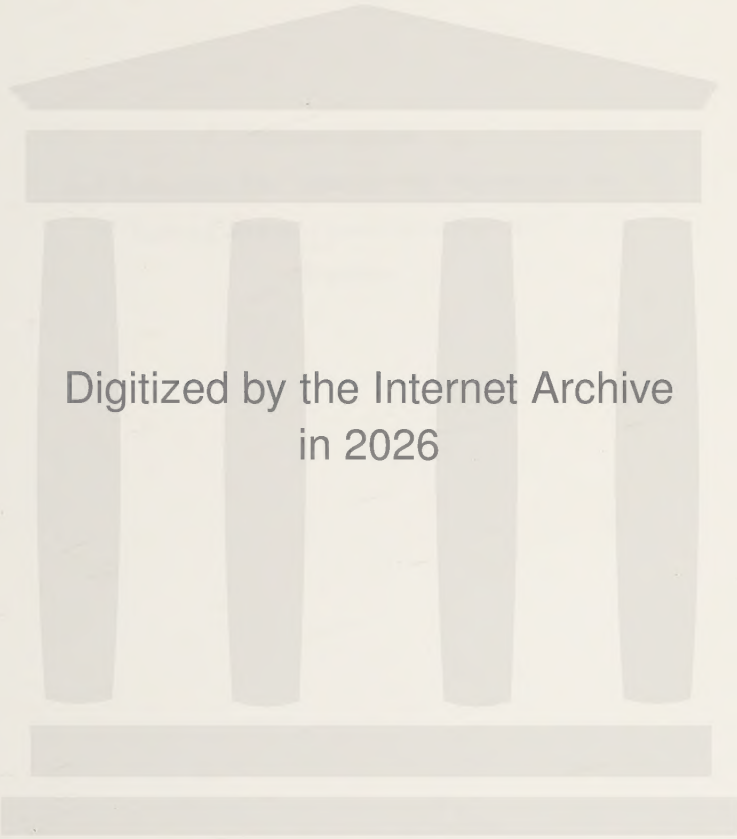
SYNTHESE UND TOPOMERISIERUNG
HOCHSUBSTITUIERTER SCHIFF-BASEN
UND MONOMERER
VINYLLITHIUMVERBINDUNGEN

Mehlstaubl, Johan

Diss. München

1985

JOHANN MEHLSTÄUBL
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554826_0021

SYNTHESE UND TOPOMERISIERUNG HOCHSUBSTITUIERTER SCHIFF-BASEN
UND MONOMERER VINYL-LITHIUM-VERBINDUNGEN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Johann Mehlstäubl
aus
Freising

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Knorr
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Zur Beurteilung eingereicht: 7. 8. 1985

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 9. 1985

Meinen Ausbildern im Karate-Do
Josef Rattenhuber (+1974)
und
Karl Sirch (+1984)

Was aber gut ist, Phaidros,
und was nicht -
müssen wir danach erst andere fragen?

(Sokrates)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1981 bis zum September 1984 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Knorr

angefertigt.

Meinem hochgeschätzten Lehrer danke ich für die gewährte Förderung und die immer ideenreiche, stets freundliche und umsichtige Unterstützung.

Herrn Doz. Dr. B. Wrackmeyer möchte ich besonders für die Durchführung der beiden NOED-Experimente danken.

Gedankt sei auch den Damen des physikalischen Labors, Herrn S. Kundu und Herrn H. Huber für ihre Mühen mit den Tieftemperatur-Spektrenaufnahmen, letzterem ganz besonders für seine vielen "Feuerwehreinsätze" bei Gerätepannen.

Frau M. Schwarz und Herrn H. Schulz vom Mikroanalytischen Labor möchte ich für ihre stets rasche und zuverlässige Arbeit danken.

Frau Dr. Eva Wille und den Herren Dr. D. Stephenson und Diplomchemiker K. Park danke ich für die vielen freundlichen Hilfen beim Umgang mit Computern und Programmen; dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gilt mein Dank für die zur Verfügung gestellten Rechenzeiten und Geräte.

Den vielen Helfern bei der experimentellen Arbeit Frau H. Bronberger, Frau P. Hassel und den Forschungspraktikanten D. Schlosser, W. Rattay, G. Sextl, M. Hock und R. Bösl sei hiermit nochmals für ihre Einsatzfreude gedankt.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises und den Kameraden und Mitstreitern des H-Saales danke ich herzlich für die Arbeitsatmosphäre während dieser gemeinsamen Jahre.

An letzter Stelle ein Dankeschön an Frl. K. Ekkel für ihre freundliche und rasche Mithilfe bei der Anfertigung der Reinschrift.

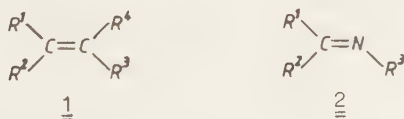
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Die Diastereotopomerisierung von Imino- cyclopentanen	5
2.1 Isomerisierungsmechanismen an der CN-Doppel- bindung	5
2.2 N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamine	14
2.2.1 Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen	14
2.2.2 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6- dimethylbenzolamine und ihr Koaleszenzverhalten (Hammett-Korrelation)	21
2.3 N-Cyclopentyliden-2-methyl-1-naphthylamine	30
2.3.1 Darstellung der Verbindungen	30
2.3.2 ¹ H-NMR-Zuordnung der Methylgruppen am Cyclo- pentanring des Imins <u>5</u>	32
2.3.2.1 Sättigungsübertragungs-Experiment	32
2.3.2.2 Kein Gleichgewichts-Isotopeneffekt	34
2.3.2.3 Analyse des ¹ H-NMR-Aromatenteil-Spektrums	34
2.3.2.4 Kern-Overhauser-Effekt	40
2.3.4 Koaleszenzverhalten und Isomerisierungs- mechanismus des Imins <u>5</u>	44
2.3.5 Versuch zur Antipodentrennung am Imin <u>5</u>	50
2.4. α-Methylcyclopentanone und ihre Darstellung	50
2.4.1 2,2-Dimethylcyclopentanon (<u>73</u>)	50
2.4.2 2,5-Dimethylcyclopentanon (<u>80</u>)	52
2.4.3 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon (<u>84</u>)	53
3. NMR-spektroskopische Untersuchung einiger Vinylolithiumverbindungen	54
3.1 Indansysteme mit aromatischem Substituenten an der Doppelbindung	54
3.1.1 Herstellung des phenylsubstituierten Systems	54
3.1.2 Untersuchung der ⁶ Li-markierten Verbindung <u>89</u>	56
3.1.3 Herstellung des naphthylsubstituierten Brom- olefins <u>98</u>	60

3.1.4	Kern-Overhauser-Effekt am Bromolefin <u>98</u>	61
3.1.5	Versuche zur Herstellung der Vinylolithiumverbindung <u>100</u>	66
3.2	Indansysteme ohne aromatischen Substituenten an der Doppelbindung	67
3.2.1	Darstellung der Verbindungen	67
3.2.2	Untersuchung der α -Cyanolithiumverbindung <u>113</u>	70
3.3	Synthesen von Cyclopentan-Systemen	74
3.3.1	Darstellung des Imins <u>120</u>	74
3.3.2	Versuch zur Herstellung eines Bromolefins	75
3.3.3	Darstellung des cyano-substituierten Olefins <u>124</u>	75
3.4	Zur Struktur von Vinylolithium (<u>125</u>) in Lösung	76
4.	Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren	78
4.1	N-(Cyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamine	78
4.2	Schiff-Basen mit 2-Methylnaphthalin als Substituenten	80
4.3	Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale im Indangerüst	83
4.4	Unsymmetrisch substituierte Indane	86
4.5	Indane mit aromatischem Substituenten	88
4.6	Tabellen der ^{13}C -NMR-Daten	92
5.	Zusammenfassung	99
6.	Experimenteller Teil	101
6.1	N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamine	102
6.2	N-Cyclopentyliden-2-methyl-1-naphthylamine	117
6.3	α -Methylcyclopentanone	123
6.4	Indansysteme	128
6.5	Cyclopentansysteme	145
6.6	Vinylolithium	148
7.	Literatur	150

1. Einleitung und Problemstellung

Die CC- und CN-Doppelbindungen in 1 und 2 definieren zusammen mit den an sie gebundenen Atomen R^{1-4} ein im Idealfall planares Molekülfragment. Die gedachte wechselseitige Vertauschung der Substituenten R^1 und R^2 entspricht bei ungleichen Substituenten ($R^3 \neq R^4$ und $R^1 \neq R^2$) im Olefin 1 oder Imin 2 einer E/Z-Isomerisierung (so genannte geometrische Isomerisierung). Für den Fall $R^1 = R^2$ spricht



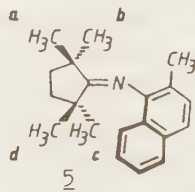
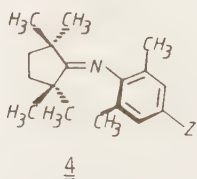
man von Diastereotopomerisierung; dieser Vorgang läßt sich bei Iminen mit geeigneten Substituenten R^3 NMR-spektroskopisch verfolgen. Bei Olefinen 1 ist er normalerweise für die NMR-Zeitskala zu langsam, wird jedoch im Spezialfall $R^3 = \text{Aryl}$ und $R^4 = \text{Lithium}$ beobachtbar, weil das entsprechende Vinylanion wie eine isoelektronische Schiff'sche Base 2 zur raschen E/Z-Topomerisierung fähig ist.

Diese E/Z-Konfigurationsisomerisierung an CC- und CN-Doppelbindungen wurde seit Anfang der fünfziger Jahre immer wieder untersucht. Stritt man sich bis etwa 1960 noch darüber, ob bei den Iminen überhaupt trennbare Isomere auftreten ¹⁾, so rückte anschließend der Mechanismus der wechselseitigen Umwandlung der Isomeren ^{2,3,4)} in den Mittelpunkt der Forschung. Die dynamische NMR-Spektroskopie löste dabei die weniger aufschlußreichen UV- und IR-Methoden ⁵⁾ sowie die präparativen Isomerentrennungen durch Gaschromatographie oder Kristallisation allmählich ab. Moleküle vom Typ 3a/3b erwiesen sich bei meinen Untersuchungen als besonders geeig-



nete Modelle. Sind nämlich die Substituenten A, B, C und D durch ein Ringsystem relativ zur CX-Doppelbindung fixiert, so ist die Umwandlung von 3a in 3b für identische Substituenten ($A = B = C = D$) eine Diastereotopomerisierung. Wenn Y ein symmetrischer Substituent ist, dann sind A und B enantiotop, also NMR-spektroskopisch äquivalent. Sie tauschen bei der E/Z-Topomerisierung ihre chemische Umgebung mit derjenigen des zweiten enantiotopen Paares C/D rasch aus. Bei genügend tiefer Temperatur sind A/B spektroskopisch verschieden von C/D, beide Paare also dann zueinander diastereotop. Aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Topomerisierung bestimmen. Meine Aufgabe bestand darin, die 2,2,5,5-Tetraalkyl-cyclopentyliden-Systeme des Typs 3 herzustellen und auf ihre Eignung als Modelle zur Untersuchung der E/Z-Topomerisierung zu prüfen. Das Thema war untergliedert in Untersuchungen Schiff'scher Basen und von Vinylolithium-Derivaten.

-Bei Imin-Systemen wurden seit Mitte der sechziger Jahre zwei mechanistische Grenzfälle für die Bewegung eines Substituenten Y diskutiert ^{4,6,7,8}): eine Rotation um die CN-Doppelbindung für elektronenliefernde Y, oder eine Inversion in der CN-Doppelbindungsebene, wenn Y als Elektronenakzeptor wirkt. Dabei diente die Auswer-

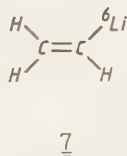
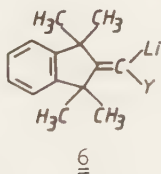


tung der freien Aktivierungsenthalpien nach Hammett beiden Parteien als Argumentationsgrundlage. Eine nochmalige Prüfung dieser Methode an meinem Modellsystem 4 läßt jedoch Zweifel daran bestehen, ob auf dieser Grundlage allein wirklich ein endgültiges Urteil getroffen werden kann.

Im neuen Molekül 5 ist der Substituent am N-Atom so gewählt, daß die vier Methylgruppen am Cyclopentanring bei tiefer Temperatur als vier verschiedene Signale im NMR-Spektrum erscheinen können. Ge-

lingt es, ihre chemischen Verschiebungen der molekularen Konfiguration zuzuordnen, so liefert die Analyse der Koaleszenz zugleich auch eindeutig den Mechanismus der Isomerisierung. Bei einer Inversion müssen nämlich a in d und b in c übergehen, bei einer Rotation um die CN-Doppelbindung dagegen a in c und b in d.

Bei den zu den Iminen isoelektronischen Vinylanionen lassen sich ähnliche Topomerisierungsprozesse beobachten. E. Lattke^{9,10,11)} hatte dazu am Indansystem 6 mit Y = Phenyl erste Untersuchungen durchgeführt. Mir gelang es, den Substituenten Y zu variieren und durch Markierungsexperimente mit ⁶Li den Aggregationsgrad von zwei Lithiumverbindungen in Lösung zu untersuchen¹²⁾.

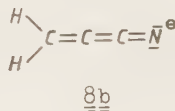
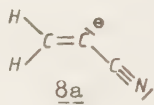


Zur Aufklärung der Struktur einfacher Organolithiumverbindungen in Lösung waren bereits relativ früh ⁷Li-NMR-Studien unternommen¹³⁾ worden. Insbesondere die Arbeitsgruppe um R. Waack^{14,15)} analysierte ab 1968 die Kopplungsmuster von ¹³C-angereichertem Methylolithium in den verschiedensten Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen. Eine elegantere und zugleich aussagekräftigere Methode setzten D. Seebach und Mitarbeiter¹²⁾ im Jahre 1983 mit der gleichzeitigen ¹³C,⁶Li-Markierung ein, wodurch einfachere Aufspaltungsmuster und intensivere Signale erhalten wurden. Sie konnten so nachweisen, daß der temperaturabhängigen Reaktivität des n-Butyllithiums die Bildung von Dimeren unterhalb -70°C zugrunde liegt, während bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran die schon lange bekannten Tetrameren vorliegen.

Die Struktur von Vinylolithium-Verbindungen in Lösung, die mich speziell interessierte, stellt ein sehr spärlich bearbeitetes Forschungsgebiet dar. Lediglich von R. Waack und P. E. Stevenson¹⁶⁾ wurde 1965 aufgrund kinetischer Ergebnisse die vorsichtige Vermutung einer außergewöhnlichen trimeren Struktur des Vinylolithiums angedeutet; spätere Untersuchungen machten in THF bei 25°C ein tetra-

meres Aggregat wahrscheinlicher ^{17,18)}. In der erwähnten Arbeit von Seebach ¹²⁾ werden für einige Vinylolithium-Verbindungen dimere Strukturen wahrscheinlich gemacht. Aus diesem Grund erschien uns auch die Untersuchung von $[^6\text{Li}]$ -Vinylolithium 7 angebracht.

Die Versuche zur Aufklärung der Struktur α -metallierter Acrylnitrilderivate durch Umsetzung mit Elektrophilen bei tiefer Temperatur liefern keinen schlüssigen Nachweis der Konformation an der



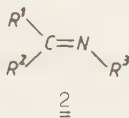
Doppelbindung, wenn dabei E- und Z-Produkte auch bei unterschiedlichen Temperaturen in nahezu konstantem Verhältnis auftreten ¹⁹⁾ Für das freie α -Cyano-vinylanion 8 sagen ab-initio-Berechnungen eine gewinkelte Struktur 8a voraus, wobei aber die lineare Ketensiminform 8b nur um etwa 10 kcal/mol ungünstiger sein soll ²⁰⁾. Bei einer so geringen Energiedifferenz stellte sich die Frage, ob eine entsprechende Lithiumverbindung im Grundzustand gewinkelt 8a oder linear 8b vorliegen wird. An einer von uns dargestellten α -Cyano-vinylolithiumverbindung gelang die experimentelle Entscheidung durch ¹³C-NMR-Spektroskopie.

Die Darstellung von zu 6 analogen Cyclopentansystemen ohne den Benzolring wurde begonnen, aber nicht mehr abgeschlossen.

2. Die Diastereotopomerisierung von Imino-cyclopentanen

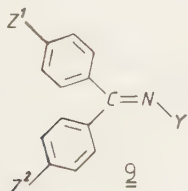
2.1 Isomerisierungsmechanismen an der CN-Doppelbindung

Die Auseinandersetzung um den Mechanismus der E/Z-Topomerisierung an der CN-Doppelbindung hat im Laufe der letzten fünfundsiebenzig Jahre eine große Menge experimenteller Daten erbracht. In mehreren Übersichtsartikeln ^{2,21-24)} ist versucht worden, einen klärenden Überblick zu dieser Flut zu liefern; sie erleichtern aber eine Entscheidung für oder gegen einen der beiden vorgeschlagenen Hauptmechanismen nicht. Ich möchte zuerst eine kurze Zusammenfassung der vorgebrachten Argumente geben. In Molekülen der Struktur 2 können die Substituenten elektronische und sterische Effekte auf



die Geschwindigkeitskonstante der E/Z-Topomerisierung ausüben. Den Überblick über das bisher angesammelte Material unterteile ich in Argumente für den Inversionsmechanismus und solche für den Rotationsmechanismus.

Etwa 1961 gelangen im Arbeitskreis von D. Y. Curtin bei Untersuchungen von Schiffbasen des Typs 2 erstmals die präparative Trennung und spektroskopische Charakterisierung von (E)- und (Z)-Isomeren ⁵⁾ sowie die Vermessung von Signalkoaleszenzen in den ¹H-NMR-Spektren ^{1,25)}. In einer späteren Arbeit ⁶⁾ wurde dann durch UV-, IR- und NMR-Spektroskopie gezeigt, daß die beobachtete Koaleszenz der NMR-Signale nur durch den Prozeß der E/Z-Isomerisierung an der CN-Doppelbindung hervorgerufen sein konnte. In derselben Veröffentlichung wurde auch zum ersten Mal eine Abschätzung der relativen

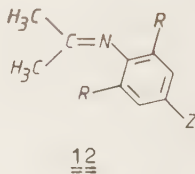
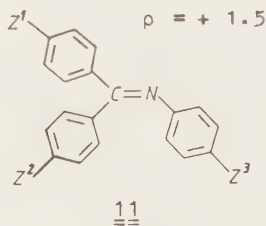
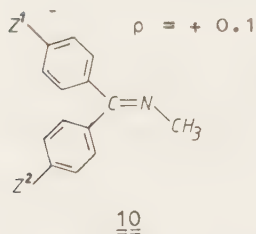


$Z^1 = Z^2 = \text{H, OCH}_3, \text{N(CH}_3)_2, \text{CH}_3 \text{ oder } \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

$Y = \text{CH}_3, \text{Br, Cl, OCH}_3 \text{ oder } \text{p-C}_6\text{H}_5\text{-Z}^3$

Größe des elektronischen Einflusses gleicher Substituenten am C-Ende 10 und am N-Ende 11 auf die Topomerisierung, unter Verwendung bereits früher veröffentlichter Daten ⁵⁾, versucht. Die Anfälligkeit der frühen NMR-Methoden für systematische Fehler machte damals Vergleiche zwischen verschiedenen Verbindungen riskant. Trotzdem muß das Ergebnis, daß Substituenteneffekte von der Seite des Imino-C-Atoms schwächer wirken als von Imino-N-Atom her, bis heute nur bei wenigen Ausnahmefällen eingeschränkt werden ⁷⁾. Zum Umgang mit Hammett-Korrelationen und ihre Bewertung möchte ich bereits hier auf die Arbeiten von W. F. Reynolds und Mitarbeitern ²⁶⁾ und von S. I. Miller et al. ²⁷⁾ verweisen.

Eine zweite Arbeitsgruppe um H. A. Staab synthetisierte ab 1965 systematisch Acetonanile des Typs 12 und studierte an ihnen ebenfalls ¹H-NMR-spektroskopisch die sterischen und elektronischen Ein-

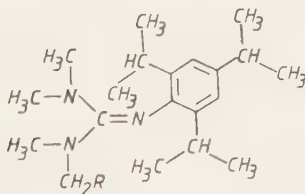


flüsse, die durch die Substituenten R und Z am Imino-N-Atom ausgeübt werden ^{28,29)}. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der ermittelten freien Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt ($\Delta G_c^\ddagger$) bewußt als vernachlässigbar klein angenommen ($\Delta S^\ddagger = 0$). Wegen des kleinen Temperaturbereiches (26 K), innerhalb dessen die Koaleszenzen auftreten, ist das ohne weiteres vertretbar. Als Ergebnis wurde nach der Hammett-Auswertung gefunden, daß Donoren Z die Topomerisierung verlangsamen ($\rho = 2$). Sterisch anspruchsvolle Substituenten R in o/o'-Stellung des Aromaten am N-Atom dagegen beschleunigen den beobachteten Prozeß nur schwach. Dies wird von den Autoren als Argument für einen Inversionsmechanismus gewertet, da ja bei einer Rotation sperrige Substituenten eine starke Hemmung verursachen sollten.

Ein dritter Arbeitskreis um H. Kessler begann um dieselbe Zeit ebenfalls mit der Untersuchung von Schiffbasen ³⁾, rationalisierte

1971 die weitere mechanistische Diskussion durch die Einführung eindeutiger stereochemischer Bezeichnungen ³⁰⁾ und faßte zwei Jahre später nochmals alle Argumente für den Inversionsmechanismus ²⁾ zusammen:

- (1) Die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie E_a ist bei den Iminen sehr viel kleiner als bei vergleichbaren Olefinen.
- (2) Als Hammett'sche Reaktionskonstante findet man $\rho_N > \rho_C > 0$; bei einer CN-Rotation sollten beide nach Meinung der Autoren jedoch etwa gleich groß sein.
- (3) Der sterische Druck durch o/o'-Substituenten am N-Arylrest erleichtert die Topomerisierung; er sollte eine Rotation erschweren.
- (4) Bei Iminoestern, Thioiminoestern und Guanidinen ist kein grosser Lösungsmittleinfluß feststellbar.
- (5) Eine Blockade des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch Protonierung oder Anlagerung von Lewis-Säuren unterbindet auch die Topomerisierung der Schiff-Basen.
- (6) Guanidine und ihre Salze zeigen fast identische $\Delta G^\ddagger_C$ -Werte, obwohl sich ihr Doppelbindungscharakter stark unterscheidet.
- (7) Der Substituenteneinfluß auf die Imin-Topomerisierung läuft parallel zu dem der schon lange bekannten Amin-Inversion.
- (8) Der experimentelle Nachweis ³⁰⁾, daß bei Guanidinen ^{23,31)} 16 und 17 $\Delta G^\ddagger_{\text{rot}} > \Delta G^\ddagger_{\text{inv}}$ ist, stimmt mit quantenmechanischen Rechnungen zur Topomerisierung von Iminen überein.

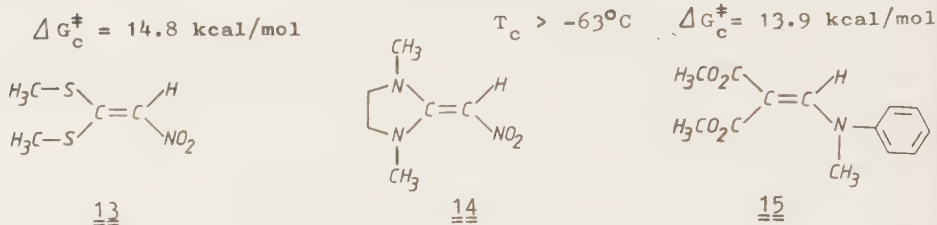


16 R = H

17 R = C₆H₅

Die Zahl der Argumente erscheint auf den ersten Blick sehr beeindruckend. Eine ausführliche Sichtung der Literatur zeigt dann aber, daß für beinahe jedes auch gewichtige Gegenargumente zu finden sind. So findet man folgende Einwände:

- zu (1) Es gibt auch Olefine ^{32,33)} mit Aktivierungsenthalpien der CC-Rotation kleiner als 20 kcal/mol, z. B. 13, 14 und 15, und diese sind seit 1967 bekannt.

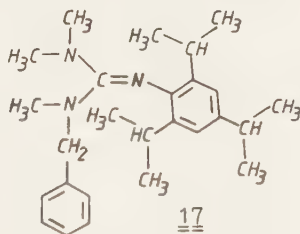
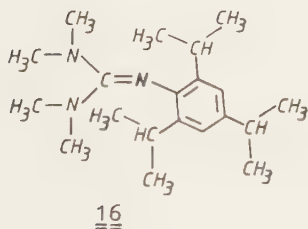


- zu (2) Solange wenige $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte aus einem großen Temperaturbereich (bis zu 150 K) zur Ermittlung der Hammett-Konstanten verwendet werden, sind Schlußfolgerungen wegen der möglichen Fehler nur mit Vorsicht zu ziehen. In Ausnahmefällen (mit Trifluoromethyl-Substituenten z.B. in 20) wurde auch $\rho_N < 0$ gefunden ⁷⁾.
- zu (3) Auch die Rotation könnte natürlich durch die Anhebung des Grundzustandes bei sterischem Druck eine Beschleunigung erfahren.
- zu (4) Der Einfluß des Lösungsmittels auf die energetische Lage des Übergangszustandes hängt von der Polarität dieses Übergangszustandes ab; aber niemand kann verlässlich sagen, wie polar dieser bei der Rotation oder der Inversion nun wirklich sein muß ⁴⁾.

So schmelzen also die Argumente für den Inversionsmechanismus sehr rasch wieder zusammen auf einige Analogie-Überlegungen (6) und (7) und zwei Experimente (5) und (8), von denen ich das letztere ³⁰⁾ wegen seiner formalen Eleganz im folgenden kurz skizzieren möchte. An den Modellmolekülen 16 und 17 sind drei verschiedene Prozesse denkbar:

- (A) Eine Diastereotopomerisierung der Aminogruppen durch Inversion des N-Arylsubstituenten,

- (B) eine Diastereotopomerisierung der Aminogruppen durch Rotation des N-Arylsubstituenten um die NC-Doppelbindung,
- (C) eine Diastereotopomerisierung der Methylgruppen in den o/o'-Isopropylgruppen des N-Arylsubstituenten durch die Rotation um die NC-Einfachbindung oder durch den Prozeß (A), aber nicht durch (B).



In Verbindung 16 fand man zwischen -52°C und -47°C für die Diastereotopomerisierung ($\Delta G^{\ddagger} = 11.7 \text{ kcal/mol}$) der Aminogruppen und die gleichzeitige Topomerisierung ($\Delta G^{\ddagger} = 11.6 \text{ kcal/mol}$) der Methylgruppen in den o/o'-Isopropyl-Substituenten innerhalb der Fehlergrenzen gleichgroße freie Aktivierungsenthalpien. Beide Effekte können entweder durch eine C=N-Inversion ($1 \rightarrow 2$ in Abbildung 1) mit linearem Übergangszustand, oder z.B. durch C=N-Rotation mit anschließender N-Aryl-Rotation ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$) verursacht werden. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten ist erst durch den Vergleich mit der unsymmetrischen Verbindung 17 möglich. An dieser beobachtet man bei -49°C die Koaleszenz der Dimethylaminogruppen-Signale, hervorgerufen durch die beginnende E/Z-Isomerisierung ($\Delta G^{\ddagger} = 11.7 \text{ kcal/mol}$). Hier kann wieder sowohl eine C=N-Inversion als auch eine C=N-Rotation vorliegen. Die Methylgruppen der o/o'-Isopropyl-Substituenten zeigen in dieser Verbindung aber erst ab $+162^{\circ}\text{C}$ eine Koaleszenz ($\Delta G^{\ddagger} = 23.5 \text{ kcal/mol}$). Eine C=N-Inversion oder -Rotation kann in 17 nicht zur Diastereotopomerisierung in den o/o'-Isopropylgruppen führen. Vielmehr muß die Hochtemperatur-Koaleszenz in 17 von der N-Arylrotation herkommen. Damit bleibt als Ursache für die Tieftemperatur-Koaleszenzen in den Verbindungen

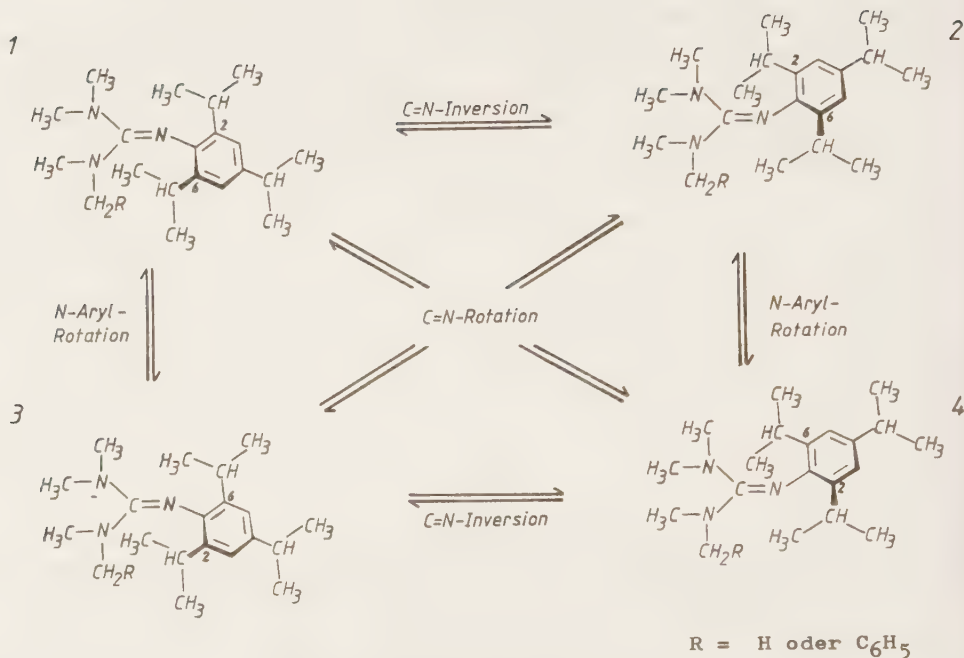
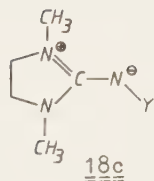
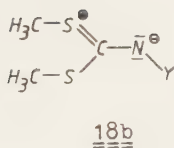
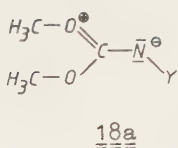


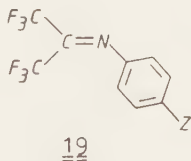
Abbildung 1: Isomerisierungsmechanismen bei Guanidinen

16 und 17 nur die C=N-Inversion als der wahrscheinlichste Prozeß übrig. Dieses Ergebnis rein stereochemischer Überlegungen läßt sich durch den Vergleich der gefundenen freien Aktivierungsenthalpien noch ergänzen. Wenn die N-Aryl-Rotation in 17 eine doppelt so hohe Anregungsenergie benötigt wie die C=N-Inversion, dann kann der Tieftemperaturprozeß in 17, nach Meinung der Autoren, erst recht keine Kombination von C=N- und N-Aryl-Rotation sein.

Der Vergleich der beiden Verbindungen 16 und 17 zur Eingrenzung der $\Delta G^\ddagger$ -Werte für Inversions- und Rotationsbewegungen ist zwar formal bestechend, aber die Schlüsse daraus sind nicht ganz so allgemein wie die Autoren sie hinstellen. Iminoester, Thioiminoester und erst recht Guanidine sind als Modellverbindungen für Imine nur mit

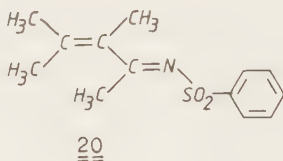


Vorbehalt einsetzbar, da die Mesomeriemöglichkeiten in 18a, 18b und 18c zu einer Verminderung des C=N-Doppelbindungscharakters führen können. Die mesomere Form 18c darf bei geeigneten Substituenten Y nicht mehr vernachlässigt werden, während polare Formen wie 18a oder 18b noch relativ geringes Gewicht haben. Ein weiterer Befund, der nicht in dieses Bild passen will, findet sich in einer Arbeit von Hall, Middleton und Roberts ⁷⁾ aus dem Jahre 1971. Diese Autoren untersuchten Moleküle des Typs 19 und fanden $\rho = -0.98$ bei Auftragung von $\Delta G_{298}^{\ddagger}$ gegen σ^+ . Alle bisherigen genannten Autoren hatten für ihre Hammett-Auswertung σ oder σ^- -Reihen verwendet. In dieser Veröffentlichung wurden zwar vollständige Linienformanalysen der ^{19}F -NMR-Spektren durchgeführt und



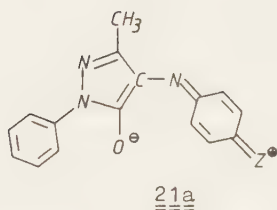
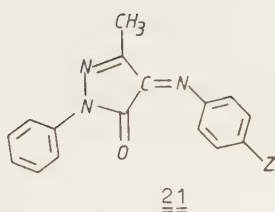
die $\Delta G^{\ddagger}$ -Werte auf eine gemeinsame Vergleichstemperatur extrapoliert; die Anzahl der untersuchten Substituenten war jedoch sehr gering. Die Donoren Cl, F, OCH_3 und CH_3 geben zusammen mit der unsubstituierten Verbindung eine Gerade bei der Hammett-Auftragung gegen σ^+ . Der Punkt für die NO_2 -Gruppe weicht stark ab, doch fehlen weitere Messungen mit starken Akzeptor-Substituenten. Der Schluß auf einen Wechsel des Isomerisierungsmechanismus ist zwar möglich, aber experimentell recht schwach belegt.

Die Argumente für einen Rotationsmechanismus wurden erstmals von E. H. Wagener et al. ³⁴⁾ im Jahre 1966 mit Nachdruck vorgetragen. Die wenigen NMR-spektroskopisch untersuchten Iminocarbonate ($R^1 = R^2 = OCH_3$ in 2) konnten natürlich noch keine umfassende Begründung liefern. Erst die Folgearbeit ³⁵⁾ von 1969 legt ein umfangreiches Datenmaterial vor, verzichtet jetzt aber leider völlig auf die Untersuchung des Substituenten-Einflusses am N-Arylrest und beschränkt sich auf die Substituenten-Variation am Imino-C-Atom. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß Substituenten am Imino-C-Atom mehr durch Mesomerie und weniger durch ihre Elektronegativität die Geschwindigkeit der Diastereotopomerisierung beeinflussen (vgl. 18b und 18c). Sie sind zudem der Ansicht, daß über elektronische Effekte alleine keine endgültige Unterscheidung von Inversions- und Rotationsvorgängen möglich sein wird, obwohl sie für ihre Moleküle die letztere Deutung bevorzugten.



Zwei Jahre später fand M. Raban ⁴⁾, daß die Phenylsulfonylgruppe in 20 die Diastereotopomerisierung noch stärker beschleunigt als eine Phenylgruppe. Er schloß daraus auf eine Beteiligung des Rotationsmechanismus beider untersuchten Verbindung und postulierte ein Kontinuum von möglichen Isomerisierungswegen, deren Extrema Inversion und Rotation sein sollen. Der Autor läßt jedoch bei seiner Diskussion den möglichen mesomeren Effekt der zweiten Doppelbindung in seinem Molekül völlig außer acht.

Eine weitere wichtige Veröffentlichung zum Rotationsmechanismus stammt von Herkstroeter ⁸⁾ aus dem Jahre 1973. Dieser untersuchte eine große Zahl von Azomethin-Farbstoffen des Typs 21 durch Blitzphotolyse. Die Hammett-Auftragung der ermittelten k -Werte gegen σ^+ lieferte fast immer einen Knick im Graphen, der als Wechsel des Mechanismus gedeutet werden kann. Der Wechsel von der Inversion ($Z = \text{Akzeptor}$) zur Rotation ($Z = \text{Donor}$) erscheint plausibel, wenn man



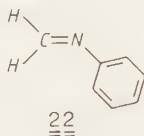
die in diesen Molekülen mögliche Mesomerie zu 21a mit der Aufhebung der CN-Doppelbindung berücksichtigt.

Die Argumente für den Rotationsmechanismus lassen sich also so zusammenfassen:

- (1) Substituenten mit Heteroatomen am Imino-C-Atom erniedrigen die Topomerisierungsbarriere durch Mesomerie ^{8,35}).
- (2) In Perfluoroacetonanilen hat die Hammett-Konstante einen negativen Wert, dies ist ein Sondereffekt des Fluors.
- (3) Geknickte Korrelationen weisen auf einen Mechanismuswechsel hin.

Ein Rotationsmechanismus scheint bei gewissen Molekülen möglich zu sein. Bei Iminen mit Kohlenstoff-Atomen als nächsten Bindungspartnern am Imino-N- und Imino-C-Atom fehlt jedoch noch immer ein einfacher, experimenteller Nachweis des Diastereotopomerisierungsmechanismus. Die von mir gefundenen Modellverbindungen 4 und 5 ermöglichen erstmals einen solchen eindeutigen Nachweis.

Von J. C. Jochims et al. ³⁶⁾ wurden kürzlich ausführliche Rechnungen zur Isomerisierung von N-Phenyliminen vorgelegt. Für das N-



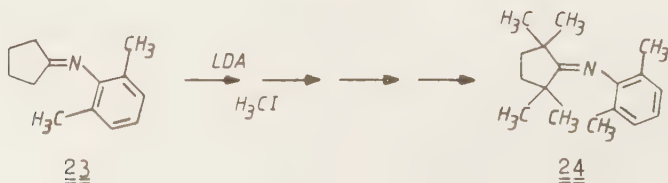
Methylenanilin 22 wird die Aktivierungsbarriere der Rotation (66.8 kcal/mol) fast doppelt so hoch berechnet wie die der Inversion (36.9 kcal/mol). Als Topomerisierungsmechanismus mit der geringsten Energieschwelle fanden die Autoren aber eine Kombination

aus N=C-Inversion und gleichzeitiger N-Aryl-Rotation (32.2 kcal/mol). Der experimentelle Nachweis einer solchen Molekülbewegung liegt bisher nur für Ketenimine vor, bei denen die sterische Hinderung zwischen den o/o'-Substituenten am N-Arylrest und den Substituenten auf der C-Atom-Seite wegen des zusätzlichen Abstandes sehr viel geringer ist als in den Iminen.

2.2 N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamine

2.2.1 Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

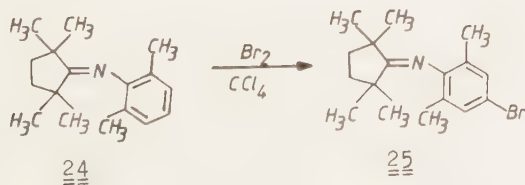
Als Stammolekül für alle diese Verbindungen dient das N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamin 23. Dieses bildet sich bei der Umsetzung von Cyclopentanon mit 2,6-Dimethylanilin unter Zink(II)-chlorid-Katalyse ³⁷⁾. Eine anschließende Methylierung ³⁸⁾ mit Lithium-diisopropylamid und Methyljodid liefert, nach fünf bis sechsmaliger Durchführung mit je einem Äquivalent an Base und Alkylierungsmittel, stufenweise das Imin 24. Auf der vierten Stufe erfolgen Anionisierung und Methylierung unter den gewählten Bedingungen nicht mehr vollständig, sodaß ein fünfter Alkylierungszyklus notwendig ist. Bei unserem größten Ansatz mußten wir sogar noch ein sechstes Mal umsetzen, da das Ausgangsmaterial noch mit 2,6-Dimethylanilin verunreinigt war. Das erhaltene Produkt ist sterisch stark gehindert und durch direkte Umsetzung von 2,2,5,5-Tetramethyl-cyclopentanon ³⁹⁾ mit 2,6-Dimethylanilin nicht zugänglich.



Die versuchte Kondensation mittels Titan-tetrachlorid-Katalyse ⁴⁰⁾ bei 130°C in Toluol lieferte nämlich nach 19 Stunden die unveränderten Edukte zurück. Eine Herstellung aus dem 2,2,5,5-Tetramethyl-1-iminocyclopentan ⁴¹⁾ schied wegen dessen umständlicher Synthese ebenfalls aus.

Das N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamin 24 stellt auch in seiner Reaktivität als Schiffbase einen verblüffenden Vertreter dieser Substanzklasse dar. Es bildet mit Tetrafluorborwasserstoffsäure ein stabiles Salz und läßt sich aus diesem mit Natronlauge wieder freisetzen. Das gleiche Verhalten zeigt auch die 2,2-Dimethylverbindung 28 mit ihrer im Vergleich zu 24 weniger stark abgeschirmten CN-Doppelbindung. Eine Hydrolyse der Iminofunktion von 24 gelingt nicht einmal durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure (drei Tage); das für solche Fälle empfohlene ⁴²⁾ Erhitzen in wäßriger Essigsäure (8 h) läßt 24 ebenso unverändert wie die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid (2 h Rückfluß in Tetrahydrofuran). Mit Triethyloxoniumtetrafluorborat tritt vermutlich N-Alkylierung ein, doch fiel das Produkt in zu geringer Menge an, um es einwandfrei zu charakterisieren. Diese außerordentliche Stabilität der Iminofunktion in der Schiffbase 24 gegen Hydrolyse und Reduktion ermöglichte überhaupt erst die im folgenden beschriebenen elektrophilen Substitutionen am Arylrest. Die erfolgreiche Einführung der Nitrogruppe öffnete dann den Zugang zu einer ganzen Palette weiterer Akzeptor- und Donorsubstituenten über klassische Synthesemethoden, ohne daß je Zersetzungsprodukte auftraten.

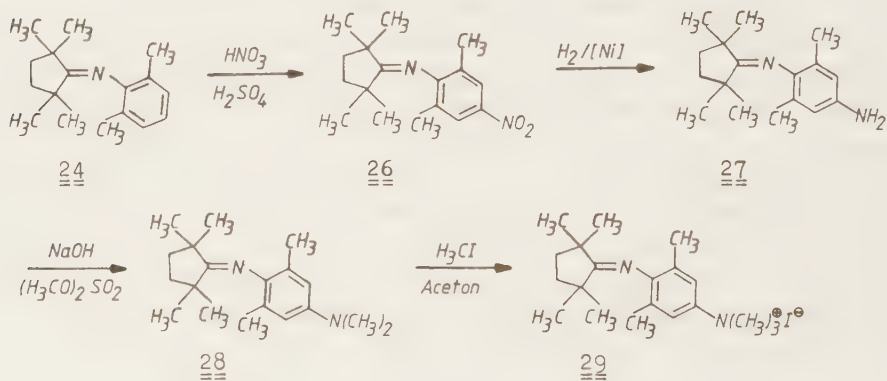
Bei der Umsetzung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff erfolgte die Reaktion ausschließlich in para-Stellung zu dem alleinigen Produkt



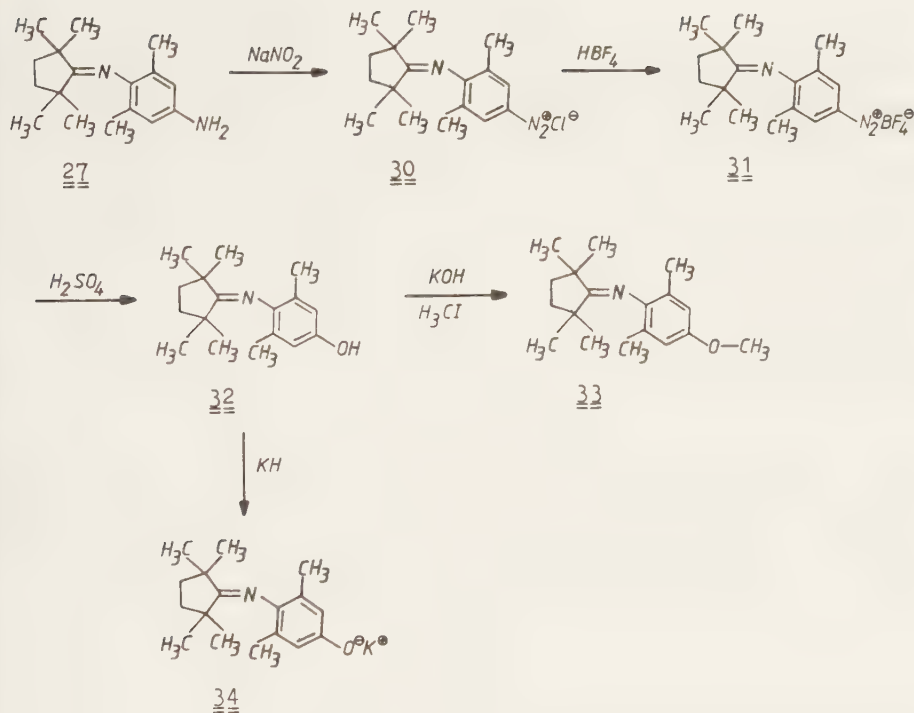
25. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die beiden verbleibenden meta-ständigen Arylprotonen ein einziges scharfes Singulett-Signal. Die Iminofunktion als aktivierender Substituent übt also eine stärkere dirigierende Wirkung aus als die beiden Methylgruppen zusammen, die ja ein meta-substituiertes Produkt erwarten ließen.

Das Imin 24 gibt aber kein Azokupplungsprodukt mit Benzoldiazoniumchlorid und läßt sich auch nicht mit salpetriger Säure nitrosieren ⁴³⁾. Es ist insgesamt weniger nucleophil als das N,N-Dimethylanilin, denn in direkter Konkurrenz mit diesem um unterschüssiges Brom ⁴⁴⁾ tritt keine Bromierung von 24 auf.

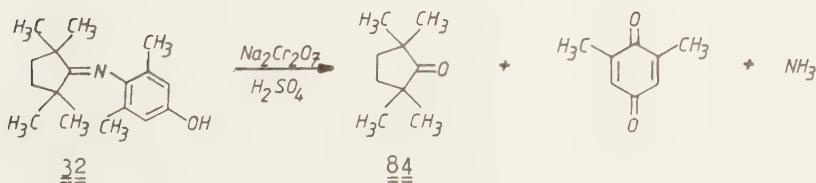
Mit Nitriersäure liefert 24 bei 25°C in guter Ausbeute die p-Nitro-Verbindung 26. Aus der Nitroverbindung 26 bildet sich bei der Reduktion mit Wasserstoff an Raney-Nickel ⁴⁵⁾ das Amin 27, wodurch sich eine ganze Skala weiterer Substituenten-Variationen erschließt. Die Alkylierung am Aminostickstoff mit Natronlauge und Dimethylsulfat liefert das N,N-Dimethylderivat 28. Aus diesem entsteht mit Methyljodid in Aceton ^{46,47)} auch noch das Trimethylammoniumsalz 29.



Die Diazotierung des Amins 27 mit n-Pentylnitrit und Salzsäure ⁴⁸⁾ gelingt ebenfalls ohne Hydrolyse der CN-Doppelbindung. Das Produkt kann dabei als Tetrafluorborat 31 gefällt werden. Eine anschließende Phenolverko-chung ⁴⁹⁾ liefert glatt 32, aus dem mit Kalilauge und Methyljodid der Ether 33 entsteht.



Die Deprotonierung an der Phenolgruppe zum Phenolat 34 gelingt im NMR-Maßstab mit Kaliumhydrid als Base ebenfalls quantitativ. Das Phenol 32 läßt sich außerdem mit Natriumdichromat in 2 N Schwefelsäure oxidieren, als Produkte findet man im ^1H -NMR-Spektrum 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon und 2,6-Dimethyl-p-benzoquinon.



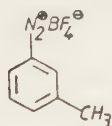
Para- und meta-substituierte Diazoniumsalze des Benzols zerfallen in saurer Lösung beim Erwärmen normalerweise in einer Reaktion erster Ordnung ⁵⁰⁾. Die Zersetzung des Diazoniumsalzes 31 wurde an der frisch umgefällten Verbindung in 0.1 N Schwefelsäurelösung durch UV-Spektroskopie ($\lambda = 364 \text{ nm}$) bei vier Temperaturen vermessen (Tabelle 1 + 18 und Abb. 2 + 3). Die Auswertung der k-Werte nach Eyring und Arrhenius (Abbildung 4) lieferte die Werte für die Aktivierungsenthalpie und -entropie, bzw. die Aktivierungsenergie E_a und den Frequenzfaktor (Tabelle 1). Selbst bei $+78.5^\circ\text{C}$ war nach 5 min erst die Hälfte der Substanz zerstört.

Tabelle 1: Kinetische Daten des Zerfalls der Diazoniumverbindung 31 und daraus berechnete Aktivierungsparameter

T [°C]	$10^3 k$ [s ⁻¹]
54.0	0.061 (± 0.001)
65.0	0.273 (± 0.006)
68.5	0.343 (± 0.007)
78.5	1.378 (± 0.041)
78.5	1.414 (± 0.042)

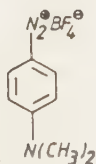
log A	15.18 ± 0.78
E_a kcal/mol	29.1 ± 1.2
$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	28.4 ± 1.2
$\Delta S^\ddagger$ cal/mol·K	8.7 ± 3.6
$\Delta G_{298}^\ddagger$ kcal/mol	25.79 ± 0.15

Ein Vergleich der Eyring'schen Aktivierungsenergie mit den bekannten Werten ⁵⁰⁾ für das einfache Benzoldiazoniumtetrafluoroborat 35 und seiner zwei substituierten Derivate 36 und 37 zeigt, daß ein m-Methyl-Substituent praktisch keinen Einfluß auf die Reak-



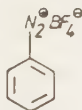
37

$$E_a = 25.8 \text{ kcal/mol}$$



36

$$E_a = 32.0 \text{ kcal/mol}$$



35

$$E_a = 26.1 \text{ kcal/mol}$$

tivität ausübt. Die Iminogruppe in 31 ist also ein stärkerer π -Elektronendonator als die beiden m-Methylgruppen zusammen, sie wirkt aber schwächer als eine Dimethylaminogruppe auf den aromatischen Kern.

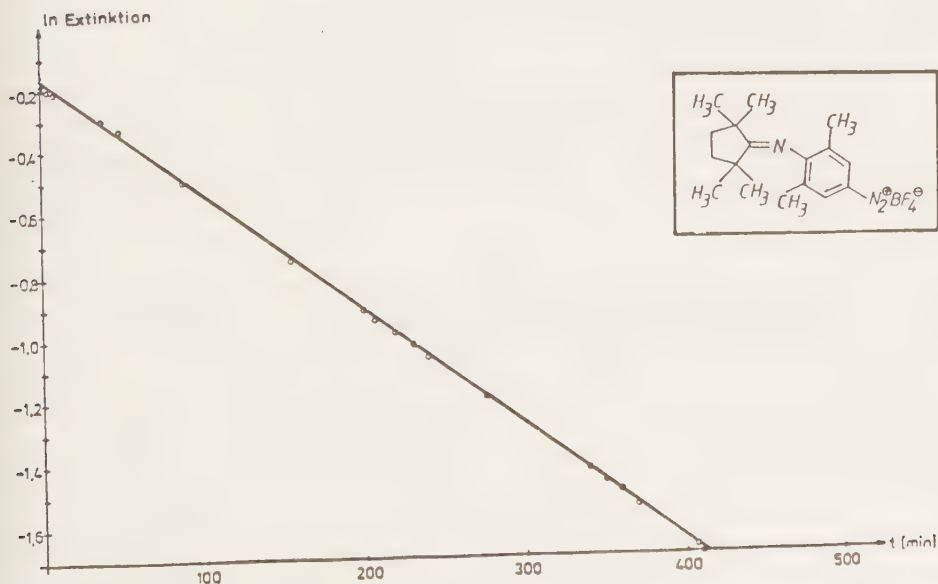


Abbildung 2: Zersetzung des Diazoniumsalzes 31 bei 54.0°C

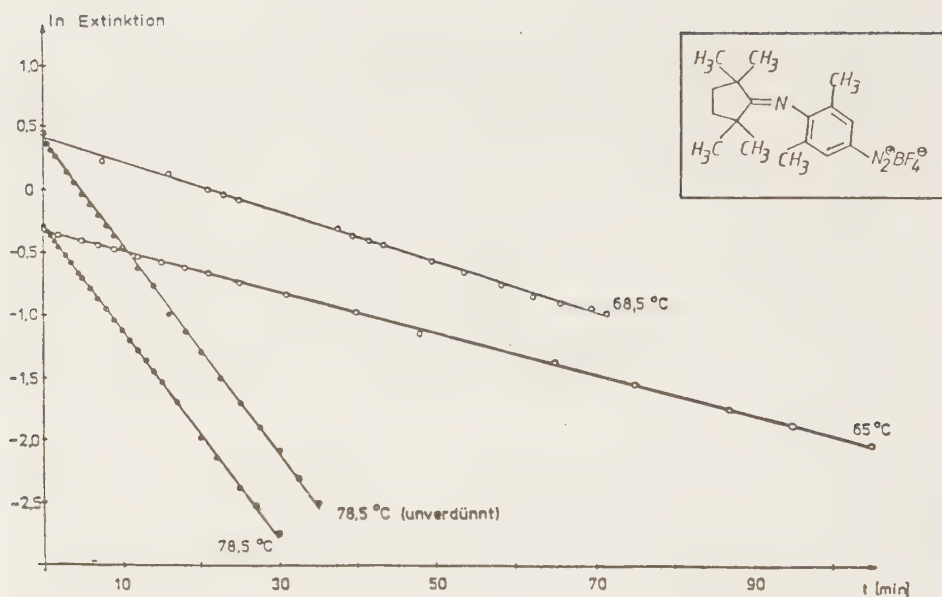


Abbildung 3: Zersetzung des Diazoniumsalzes **31** bei 65.0°C, 68.5°C und 78.5°C

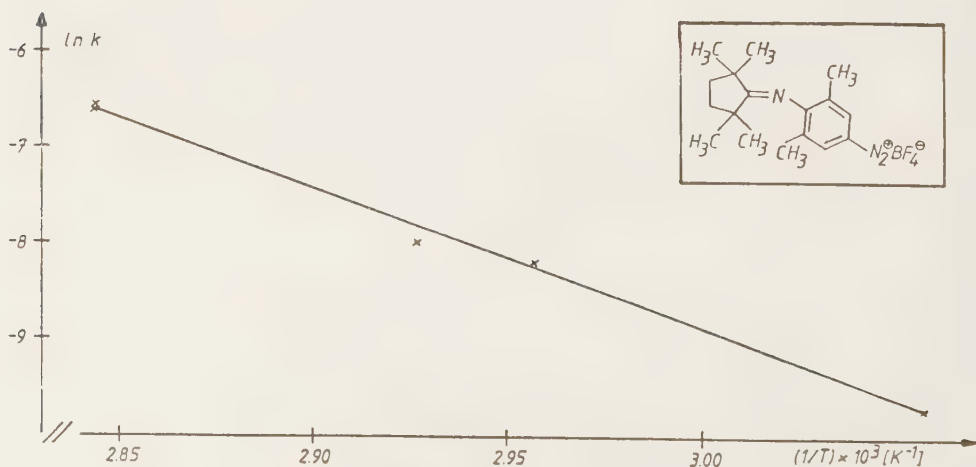
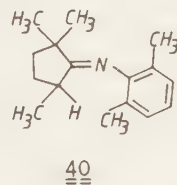
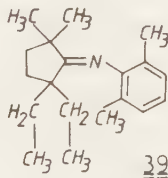
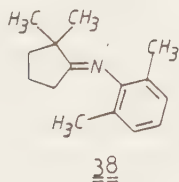


Abbildung 4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Diazoniumsalzes **31**

In wässriger Lösung zersetzt sich das Diazoniumsalz 31 am Licht bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden quantitativ zum Phenol 32.

Im Gegensatz zum 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon kondensiert das 2,2-Dimethylcyclopentanon 73 gut unter Phosphorpentachlorid-Katalyse ⁶⁾ mit 2,6-Dimethylanilin zum Imin 38. Die stufenweise Alkylierung mit Lithiumdiisopropylamid und Ethyliodid liefert nach dreimaliger Durchführung die Schiffbase 39 mit geminalen Methyl- und Ethylsubstituenten am Fünfring.

Die beiden Imine 24 und 38 bilden mit Tetrafluorborwasserstoffsäure stabile Salze, aus denen sie durch Behandlung mit Base auch wieder unzersetzt freigesetzt werden können.



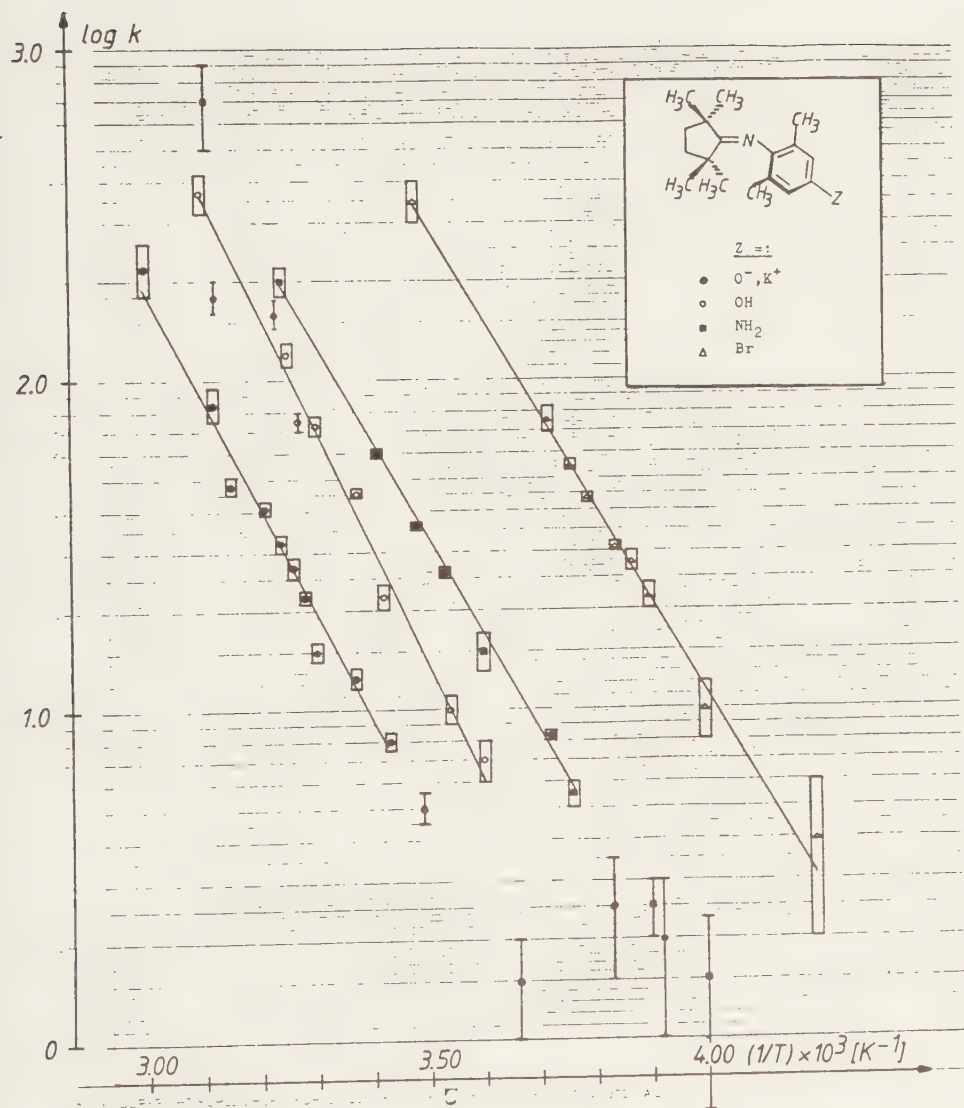
Die trimethylierte Schiffbase 40 tritt als Nebenprodukt noch in der vierten Methylierungsstufe bei der Darstellung von 24 auf. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure (19 Tage) wird sie zu 2,2,5-Trimethylcyclopentanon und 2,6-Dimethylbenzolamin gespalten.

2.2.2 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzamine und ihr Koaleszenzverhalten (Hammett-Korrelation)

Im ¹H-NMR-Spektrum treten die 2,6-Dimethylgruppen am Arylsubstituenten bei allen untersuchten Molekülen vom Typ 4 stets als ein einziges Singulettssignal auf. Da sie sich wegen des symmetrischen Cyclopentyliden-Systems in chemisch äquivalenter Umgebung befinden, sind sie enantiotop. Das Methylgruppensignal des Cyclopentylidenteiltes spaltet bei tieferer Temperatur im ¹H- und auch im ¹³C-NMR-Spektrum zu zwei gleich intensiven Signalen auf. Bei Erhöhung der Proben temperatur beobachtet man Koaleszenz zu einem Singulett-Signal. Die Linienformanalyse ⁵¹⁾ mit dem Rechenprogramm GHS ^{52,53)}

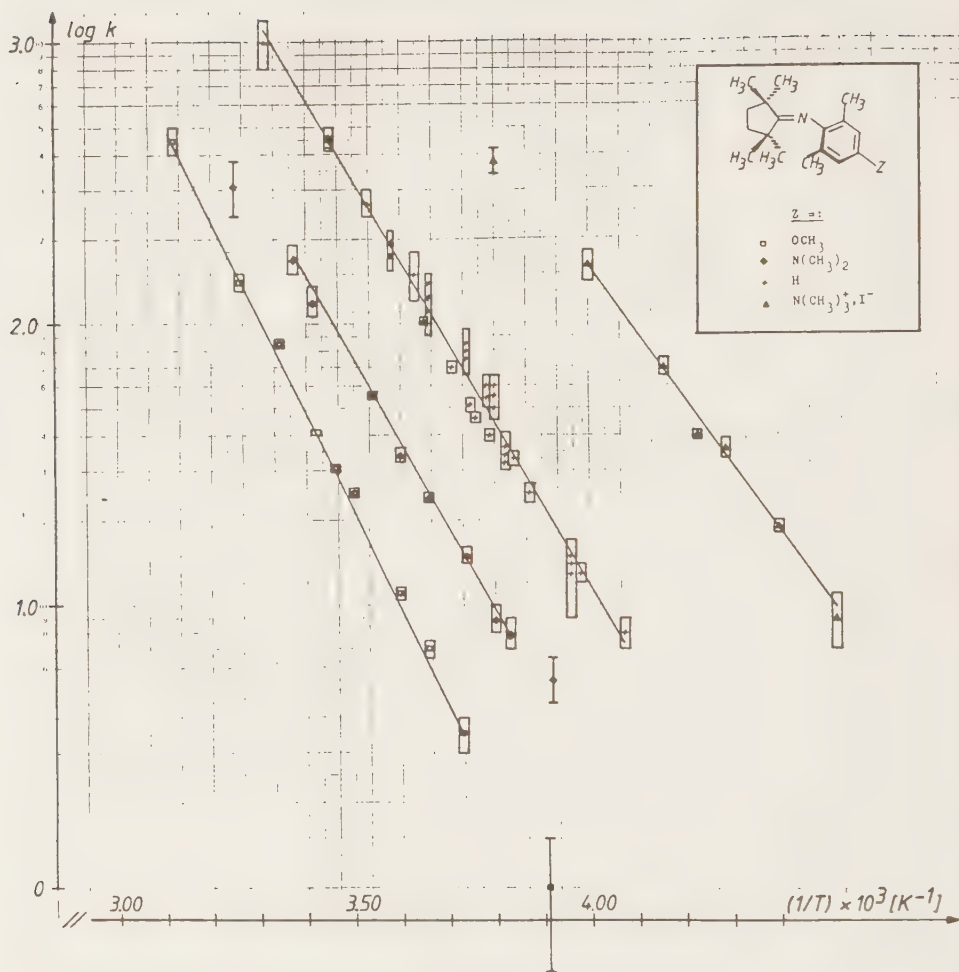
und eine anschließende Berechnung der Aktivierungsparameter aus den damit gewonnenen k -Werten mit dem Programm ACTEN⁵⁴⁾ nach Eyring und Arrhenius liefert die in den Tabellen 17 und 19 zusammengefaßten Ergebnisse (Abb. 5 und 6). Der Substituent Z wurde dabei erstmals von $-O^-$ (sehr starker Elektronendonator) bis $-N_2^+$ (extrem starker Elektronenakzeptor) variiert, wobei die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{298}^\ddagger$ von 16 kcal/mol bis auf weniger als 9 kcal/mol abnahm. Die Diazoniumverbindung 31 topomerisiert bereits so leicht, daß ihre Koaleszenz bei 60 MHz bis hinunter zu -111°C nicht aufzufinden ist. Für die weitere Diskussion liefert deshalb die Nitrogruppe den letzten berücksichtigten Eckwert.

Bei der Auswertung nach Hammett^{55,56,57)} konnten, je nach Wahl der σ -Reihe, entweder eine einzige Gerade ($\sigma_n, \sigma_p, \sigma^+, \sigma^-, \sigma_R^o, \sigma_R^-$) oder zwei verschiedene Geraden (σ_R, σ_R^+) konstruiert werden. Es ist also bei meinem System auch mit sehr starken Elektronendonator-Substituenten am Imino-C-Atom aus der Hammett-Korrelation alleine gar kein Wechsel vom Inversions- zum Rotationsmechanismus erkennbar, im Gegensatz zu den Elektronenakzeptor-substituierten Systemen in der Literatur^{7,58,59)}. Die beste Anpassung lieferte eine σ_R^- -Reihe ($r = 0.95$) mit der Hammett'schen Reaktionskonstante $\rho = +4.18$ (± 0.73), wobei für die beiden ionischen Substituenten die σ_R^o -Werte verwendet wurden (Abbildung 7). Die Berechnung von ρ erfolgte dabei unter Berücksichtigung der Fehler in σ_R^- und $\Delta G_{298}^\ddagger$ nach einer erweiterten Methode der linearen Regression⁶⁰⁾. Die von Kessler und Rieker³⁾ veröffentlichten und zum Vergleich umgerechneten $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der Moleküle 41 geben mit der σ_R^- -Reihe dann ein $\rho = +3.1$ (± 1.1), wenn man $\Delta S^\ddagger \approx 0$ setzt (Bereich von T_c : $+68^\circ\text{C}$ bis $+144^\circ\text{C}$). Eine Sichtung der von mir ermittelten $\Delta S^\ddagger$ -Werte in Tab. 2 zeigt, daß diese zwischen $+3.2$ cal/mol·K ($Z = OH$) und -7.7 cal/mol·K ($Z = N(CH_3)_3^+$) liegen, also in der Nähe der für monomolekulare Prozesse erwarteten Entropie Null. Bei einem Bereich der Koaleszenztemperaturen von unterhalb -90°C bis hinauf zu $+35^\circ\text{C}$ ist der Fehler durch die Vernachlässigung des Entropieterms bereits mehrfach größer als die für $\Delta G_{298}^\ddagger$ angebbare Fehlergrenze. Eine vollständige Linienformanalyse über einen möglichst großen Temperaturbereich ist also unbedingt ratsam.



(I) bei der Rechnung nicht berücksichtigte Meßpunkte.

Abbildung 5: Arrhenius-Auftragung für die Imine $\underline{\underline{25}}(\triangle)$, $\underline{\underline{27}}(\square)$, $\underline{\underline{32}}(\circ)$ und $\underline{\underline{34}}(\bullet)$



(I) bei der Rechnung nicht berücksichtigte Meßpunkte

Abbildung 6: Arrhenius-Auftragung für die Imine 24(+), 28($\blacklozenge$)
29($\blacktriangle$) und 33($\square$)

Tabelle 2: Aktivierungsparameter der Schiff'schen Basen 4 =

Z	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal/mol·K]	$\Delta G_{298}^\ddagger$ [kcal/mol]	σ_R^-	T_c [°C]	Lösungs- mittel
O^-, K^+	14.56 ± 0.96	-4.7 ± 3.1	15.96 ± 0.03	$(-0.59)^a$	$+35 \pm 1$	$[D_8]-THF$
OH	16.16 ± 1.09	$+3.2 \pm 3.6$	15.20 ± 0.03	-0.45 ± 0.04	$+24 \pm 2$	CCl_4^b
OCH_3	14.87 ± 0.28	-0.2 ± 1.0	14.92 ± 0.01	-0.45 ---	$+19 \pm 1$	CCl_4^b
NH_2	12.80 ± 0.26	-6.2 ± 0.9	14.81 ± 0.01	-0.55 ± 0.03	$+14 \pm 1$	CCl_4^b
$N(CH_3)_2$	12.66 ± 0.33	-5.7 ± 1.2	14.36 ± 0.03	-0.30 ± 0.05	$+5 \pm 2$	CCl_4^b
Br	12.54 ± 0.35	-3.2 ± 1.3	13.50 ± 0.05	-0.28 ± 0.04	-13 ± 1	CCl_4^b
H	12.66 ± 0.31	-2.7 ± 1.2	13.46 ± 0.03	0.0	-6	$C_6H_5OCH_3$
$N(CH_3)_3, I^-$	10.10 ± 0.54	-7.7 ± 2.3	12.40 ± 0.14	$(-0.14)^a$	-37 ± 2	$DCCl_3$
NO_2	8.5 ± 1.0	-4 ± 3	9.6 ± 0.3	$+0.37 \pm 0.04$	-90 ± 5	CS_2

a) σ_R^0 -Werte b) in Mischung mit 25% H_2CCl_2 als internem Lock.

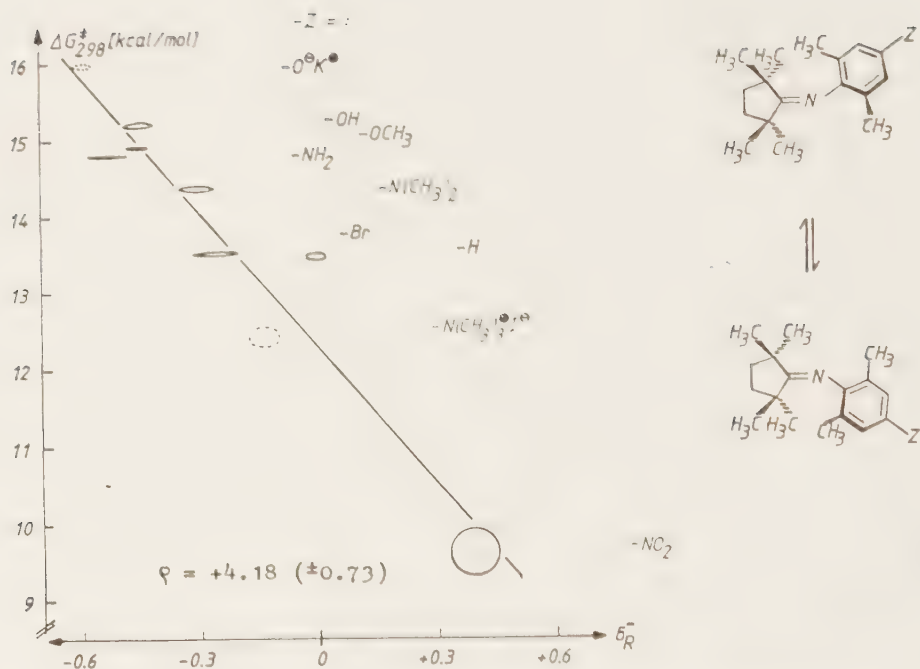
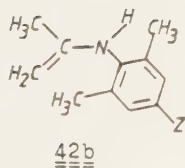
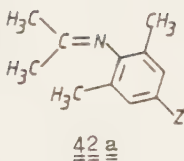
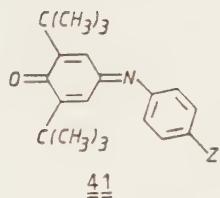
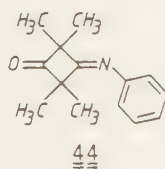
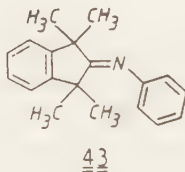
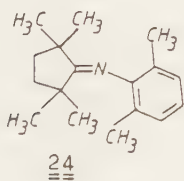


Abbildung 7: Hammett-Korrelation zur Diastereotopomerisierung der Schiffbasen 4

Bei den von H. A. Staab et al. ²⁸⁾ untersuchten Acetonanilen 42a sind die gefundenen Arrhenius'schen Aktivierungsenthalpien E_a mit Vorbehalt als Vergleichsdaten verwendbar, da hier statt der spontanen CN-Topomerisierung auch die Tautomerie zu 42b denkbar wäre. Diese Ausweichmöglichkeit ist bei unseren Verbindungen des Typs 4 und 5 nicht mehr vorhanden. Der Vergleich der Anile 43 und 44 ²⁸⁾



mit der Schiffbase 24³⁸⁾ zeigt, daß der sterische Druck von Seiten des Imino-C-Atoms einen bedeutenden Einfluß auf ΔG_T^* ausübt. So verursacht die Verkürzung des geschätzten Abstandes von C-1 und C-3 von ca. 249 pm in 24 auf ca. 218 pm in 44 eine Erhöhung der Barriere um 4.7 kcal/mol. Ein Vergleich von 24 mit 43 oder 44 er-

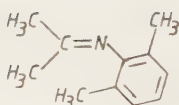


$$\Delta G_{355}^* = 13.6 \pm (0.1) \quad \Delta G_{355}^* = 15.6 \pm (0.1) \quad \Delta G_{355}^* = 18.3 \pm (0.3)$$

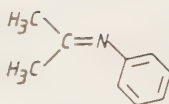
$$\Delta G_{298}^* = 15.45 \pm (0.02)$$

(Alle Werte in kcal/mol)

scheint zunächst problematisch. Der Einfluß der o/o'-Methylgruppen läßt sich jedoch durch Vergleich der literaturbekannten ²⁸⁾ Verbindungen 45 und 46 sowie 47 und 48 ⁶¹⁾ auf etwa 1 kcal/mol eingrenzen. Damit muß also die Abnahme von ΔG^* um fast 4 kcal/mol durch die Verkürzung der C-4/C-5-Brücke verursacht sein. Beim Indanonanil 43 mit geschätztem C-1/C-3-Abstand von 231 pm ist der gefundene Einfluß nicht ganz so drastisch, beträgt aber immer noch 1 kcal/mol. Ein mit dem Monoanil von 44 vergleichbares Dianil ⁶²⁾ des Tetramethyl-1,3-cyclobutandions zeigt in [D₆]-DMSO erst bei $T_c = 100(\pm 1)^\circ\text{C}$ E/Z-Isomerisierung, der Aktivierungsenergiewert wurde leider nicht ermittelt.

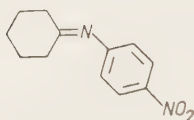


45

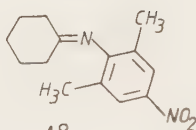


46

$$\Delta G_{383}^{\ddagger} = 19.2 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{399}^{\ddagger} = 20.3 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$$



47

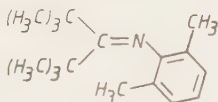


48

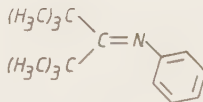
$$\Delta G_{328}^{\ddagger} = 15.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{348}^{\ddagger} = 16.7 \text{ kcal/mol}$$

Die energetische Anhebung des Grundzustandes durch den sterischen Druck von vier oder sechs Methylgruppen auf der C-Atomseite der Imin-Doppelbindung läßt sich dagegen im Augenblick erst grob quantitativ abschätzen. Eine mit dem Imin 45 vergleichbare Schiffbase 49 konnte bisher nicht dargestellt werden. Das zum Vergleich mit 46 geeignete Anil 50 mit zwei tert-Butyl-Substituenten ist zwar seit kurzem präparativ zugänglich, die thermodynamischen Daten zu seiner Topomerisierung sind jedoch noch nicht bekannt ⁶³⁾. Der Vergleich von 46 mit 43 erlaubt jedoch die Vorhersage eines Effekts von etwa 5 kcal/mol oder mehr.

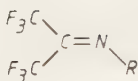


49

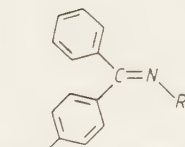


50

Die sterische Beschleunigung der Topomerisierung durch einen Alkyl-Substituenten am Imino-N-Atom wurde bisher vor allem an Verbindungen des Typs 51 und 52 untersucht. Bei den Iminen des Hexafluoroacetons 51 führt der Wechsel des Substituenten R von Methyl über iso-Propyl zu tert-Butyl zu einer sehr starken Abnahme der freien Aktivierungsenthalpie um 7.5 kcal/mol ⁵⁹⁾. Bei den Derivaten des 4-Nitro-Benzophenons mit R = Methyl bzw. tert-Butyl in 52 ist der

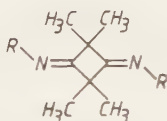


51

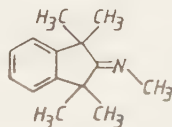


52

Effekt mit einer Abnahme von 5.4 kcal/mol ⁶⁴⁾ nicht ganz so stark ausgeprägt. Zwei weitere Arbeiten ^{62,65)} an Bis-N-Alkyliminen 53 des Tetramethylcyclobutan-1,3-dions fanden bei diesen in der Reihe



53

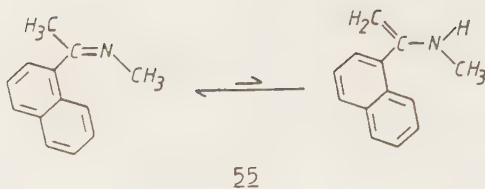


54

R = Methyl, Ethyl und iso-Propyl eine mäßige Abnahme der E/Z-Isomerisierungsbarriere um 1.6 kcal/mol. Bei der tert-Butyl-substituierten Verbindung konnte keine Umlagerung des sehr stabilen E-Isomeren gemessen werden. Es wurde daher ersatzweise das Monoimin (tert-Butyl statt Phenyl in 44) untersucht. Dieses zeigt im Vergleich zum Bis-N-methylimin eine Abnahme der Topomerisierungsschwelle von 5.3 kcal/mol.

Das von mir bereits früher hergestellte und untersuchte ⁶⁶⁾ Indanonmethylimin 54 weist mit $\Delta G^\ddagger = 24.37(\pm 0.31)$ kcal/mol ($T_c = 149^\circ\text{C}$) eine der niedrigsten Aktivierungsbarrieren der bekannten einfachen N-Methylimine auf.

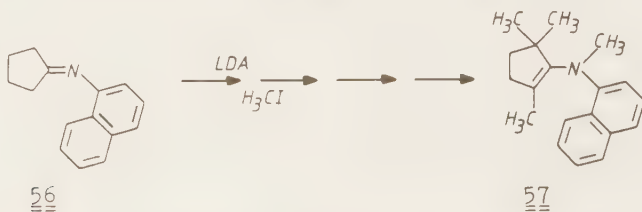
Bei allen oben aufgeführten Methyliminen, außer 51 mit CF_3 -Gruppen ist alleine die Zunahme des sterischen Drucks im Grundzustand für die Beschleunigung der Topomerisierung verantwortlich. Beim Imin 55 führt dagegen die Imin-Enamin-Tautomerie ⁶⁷⁾ zur Aufhebung der CN-Doppelbindung, sodaß die dabei beobachtete Barriere von 27 kcal/mol eher der Beteiligung einer Einfachbindungsrotation entspricht, also einen ganz anderen Isomerisierungsmechanismus zur Grundlage hat.



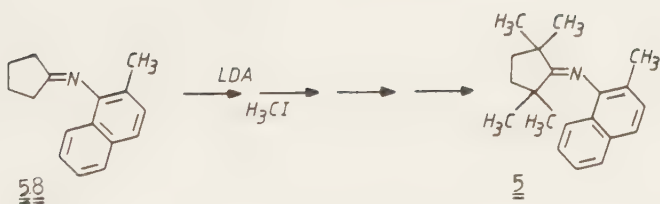
2.3 N-Cyclopentyliden-2-methyl-naphthylamine

2.3.1 Darstellung der Verbindungen

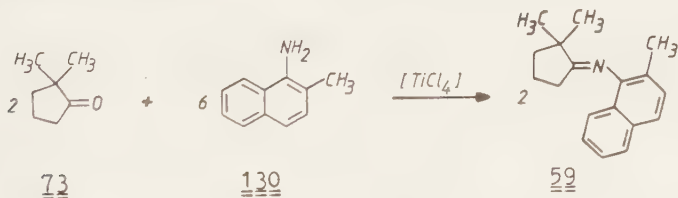
Die Methylgruppe am Naphthylsubstituenten ist bei der Synthese dieser Imine zur Abschirmung der CN-Doppelbindung unbedingt notwendig. Fehlt sie, wie im N-Cyclopentyliden-1-naphthylamin 56, das durch Kondensation von Cyclopentanon-diethylacetal⁶⁸⁾ und 1-Naphthylamin zugänglich ist³⁷⁾, so tritt unweigerlich auch die N-Methylierung auf und man erhält als Hauptprodukt das Enamin 57³⁸⁾.



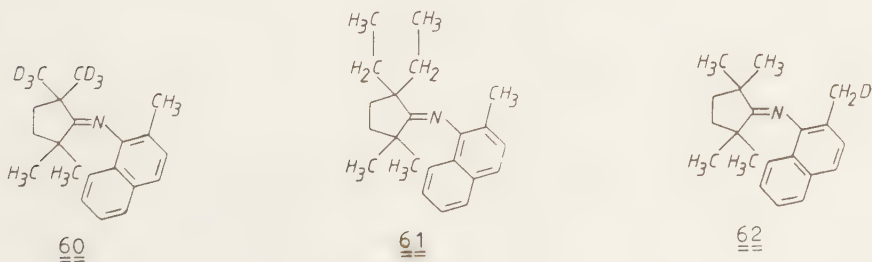
Durch Reduktion mit Wasserstoff an Raney-Nickel⁴⁵⁾ erhält man aus dem käuflichen 1-Nitro-2-methylnaphthalin das 1-Amino-2-methylnaphthalin. Dieses läßt sich mit Cyclopentanon-diethylketal⁶⁸⁾ unter Zink(II)chlorid-Katalyse³⁷⁾ in 68 % Ausbeute zur Schiffbase 58 kondensieren. Um daraus die gewünschte tetramethylierte Verbindung 5 genügend rein zu erhalten, muß man den Methylierungszyklus mit Lithiumdiisopropylamid und Methyljodid mindestens sechsmal durchlaufen (Ausbeute 86 %).



Zur Herstellung des Imins 59 setzt man das 2,2-Dimethylcyclopentan-
 non 73 unter Titan-tetrachlorid-Katalyse ^{40,69)} in Toluol bei 130°C
 mit drei Äquivalenten 1-Amino-2-methylnaphthalin um. Die hohe Flücht-
 tigkeit des Ketons und die sterische Abschirmung durch die Methyl-
 gruppen begrenzten die Ausbeute an sauberem Hydrogentetrafluorobo-
 rat-Salz auf 37%, die Rohausbeute lag bei etwa 70%.



Die anschließende Alkylierung des daraus freigesetzten Imins 59 mit
 Deuteriomethyljodid gibt mit 50% Umsatz das mit zwei geminalen Deu-
 teriomethylgruppen markierte 60. Die Einführung von zwei Ethylgrup-
 pen wurde versucht, die Verbindung 61 hatte sich aber auch nach
 vier Alkylierungszyklen noch nicht vollständig gebildet.

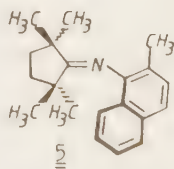


Die Arylmethylgruppe des Imins 5 läßt sich mit n-Butyllithium in Gegenwart von Diisopropylamin bei Raumtemperatur innerhalb von sechs Stunden deprotonieren, nach Solvolyse mit Methanol-[OD] isoliert man 62. Die Umsetzung mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff liefert als erstes vermutlich die in 4-Position substituierte Verbindung; erst diese reagiert dann wohl unter Bromierung der Seitenkette, doch wurden diese Produkte nicht rein erhalten.

2.3.2 ¹H-NMR-Zuordnung der Methylgruppen am Cyclopentanring des Imins 5

2.3.2.1 Sättigungsübertragungs-Experiment

Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) des Imins 5 zeigt unterhalb von -22°C im Aliphatenbereich fünf verschiedene Methyl-Singulets (Abb. 8). Von diesen kann das Signal bei 127 Hz sofort der aromatisch gebundenen Methylgruppe zugeordnet werden. Die Zuordnung der vier anderen Methylgruppen in 2'- und 5'-Position am Cyclopentan-



ring soll nach Kap. 2.3.4 (S. 44) die Grundlage für die Aufklärung des Mechanismus der E/Z-Isomerisierung bilden. In der Literatur finden sich zwar einige Faustregeln, diese geben aber für 5 schon deswegen keine Sicherheit, weil die Singulets A und B sehr nahe beieinander liegen.

Durch ein Sättigungsübertragungs-Experiment (70,71,72) konnte ich zunächst die gegenseitig austauschenden Methylgruppen identifizieren. Strahlt man an der Stelle des Hochfeldsignals D bei 41 Hz ein, so findet man bei den Signalen B und C keinerlei Beeinflussung der Intensität, Signal A jedoch nimmt um 25% an Intensität ab. Dasselbe Experiment mit Einstrahlung bei Signal C (55 Hz) läßt A und D völlig unverändert, aber die Intensität von Signal B nimmt jetzt um

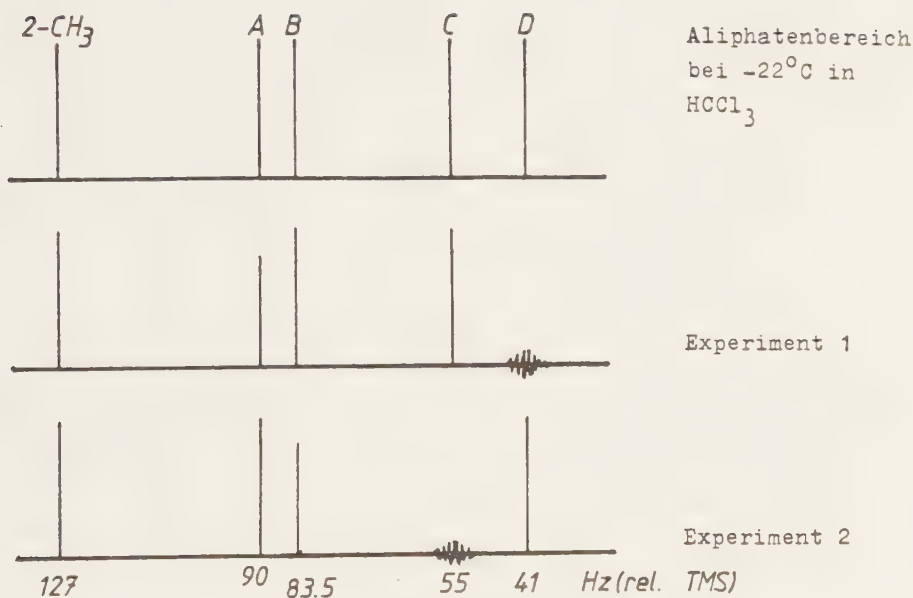


Abbildung 8: Sättigungsübertragungs-Experiment am Imin 5 bei 60 MHz

28% ab. Die Signalpaare A/D und B/C müssen also durch die Diastereotopomerisierung miteinander austauschen. Dies wurde auch später durch die Koaleszenzvermessung am 100 MHz-Gerät bestätigt. Eine absolute Zuordnung wurde zunächst durch Isotopenmarkierung über den sterischen Isotopeneffekt versucht.

2.3.2.2 Kein Gleichgewichts-Isotopeneffekt



Meine Verbindung 60 mit zwei Trideuteriomethylgruppen am C-2'-Atom könnte wegen des kleineren Raumbedarfs der deuteriummarkierten Methylgruppen vielleicht eine der beiden Konformationen (E) oder (Z) bevorzugen. Das sollte dann im ^{13}C -NMR bei tiefer Temperatur eine Aufspaltung der Methylgruppen-Signale und unter Umständen auch noch der Signale von C-2' und C-5' verursachen ⁷³⁾. Auf den sonst üblichen Zusatz von unmarkierter Verbindung konnte in diesem Falle verzichtet werden, weil die beiden normalen Methylgruppen in 60 bereits die Referenzsignale liefern. Das Experiment erbrachte aber lediglich eine Abnahme der Signalintensitäten auf etwa die Hälfte. Aufspaltungen oder Signale der Trideuteriomethylgruppen waren in dem untersuchten Temperaturbereich von -42°C bis $+108^\circ\text{C}$ mit der erzielten Auflösung nicht zu finden. Mit dieser Methode war es also nicht möglich, die zueinander geminal-ständigen Methylgruppen am Fünfring zu identifizieren.

2.3.2.3 Analyse des ^1H -NMR-Aromatenteil-Spektrums

Zur Absicherung der Zuordnung der aliphatischen Methylgruppensignale der Schiffbase 5 wurden auch noch die Protonensignale des Aromatenbereiches den Kernen am Naphthylsubstituenten zugeordnet. Mit den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten des 1-Dimethylamino-naphthalins 63 ⁷⁸⁾ (Abb. 9) als Startparametern gelang die Iteration mit dem Programm LAME ⁷⁹⁾ (einer modifizierten Form des bekannten LAOCOON 3 ⁸⁰⁾) bei 60 MHz und bei 90 MHz Feldstärke. Das ^1H -NMR-Spektrum bei 200 MHz wurde unter Ausschluß des AB-Teilspektrums im Hochfeldbereich nur mehr als 4-Spin-System gelöst. Die

Tabelle 3: Ergebnis der Analyse des Aromatenteil-Spektrums des Imins 5, $^1\text{H-NMR}$ -Parameter in DCCl_3 (vgl. Abbildung 10)

Kern	Chemische Verschiebung [ppm]		
	60 MHz	90 MHz	200 MHz
H-3	7.268 ± 0.007	7.267 ± 0.007	7.272 ± 0.001
H-4	7.455 ± 0.006	7.453 ± 0.005	7.455 ± 0.001
H-5	7.761 ± 0.003	7.766 ± 0.005	7.766 ± 0.001
H-6	7.379 ± 0.008	7.386 ± 0.010	7.387 ± 0.001
H-7	7.386 ± 0.007	7.384 ± 0.008	7.391 ± 0.001
H-8	7.631 ± 0.004	7.623 ± 0.005	7.624 ± 0.001

	Kopplungskonstanten [Hz]		
3,4	8.61 ± 0.04	8.37 ± 0.06	8.4 ---
3,5	-0.05 ± 0.04	-0.01 ± 0.06	a
3,6	0.01 ± 0.05	-0.03 ± 0.08	a
3,7	-0.08 ± 0.06	-0.06 ± 0.09	a
3,8	0.02 ± 0.04	-0.08 ± 0.07	a
4,5	-0.01 ± 0.04	0.02 ± 0.05	a
4,6	0.03 ± 0.05	-0.03 ± 0.07	a
4,7	0.01 ± 0.05	-0.02 ± 0.08	a
4,8	-0.02 ± 0.03	0.06 ± 0.06	a
5,6	8.73 ± 0.08	9.04 ± 0.16	8.91 ± 0.41
5,7	0.93 ± 0.08	0.60 ± 0.18	0.91 ± 0.41
5,8	0.56 ± 0.03	0.36 ± 0.06	0.45 ± 0.12
6,7	6.92 ± 0.03	7.01 ± 0.06	6.56 ± 0.14
6,8	1.39 ± 0.09	2.42 ± 0.16	1.44 ± 0.41
7,8	8.19 ± 0.07	7.21 ± 0.13	8.38 ± 0.39

a) Für die Simulation in Abbildung 12 mit 0.001 Hz angenommen.

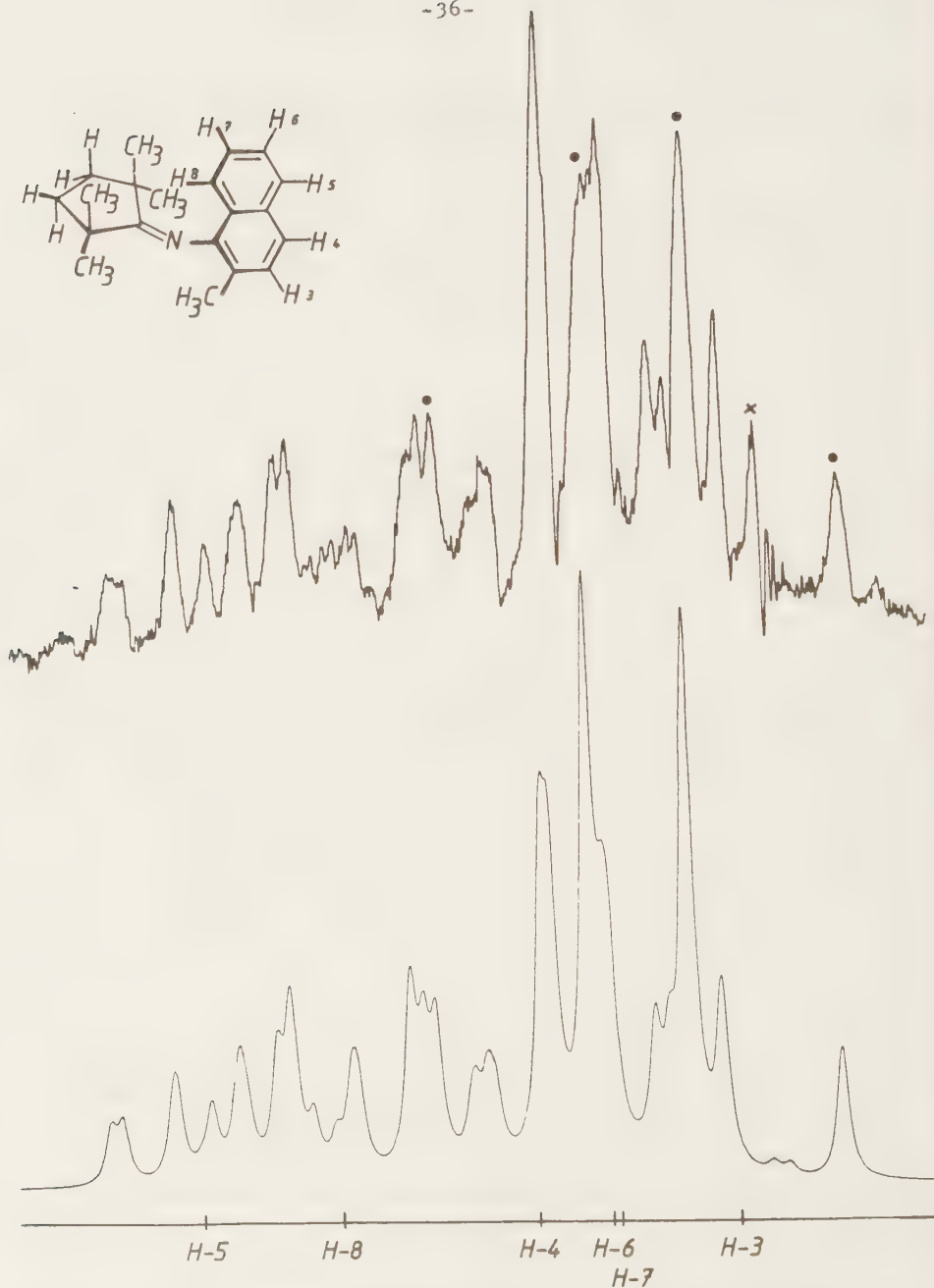


Abbildung 10: Experimentelles und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum des Aromatenteils der Schiff-Base **5** bei 60 MHz in DCCl_3 ;
 • = AB-Teilspektrum von H^3 und H^4 ; x = HCCl_3

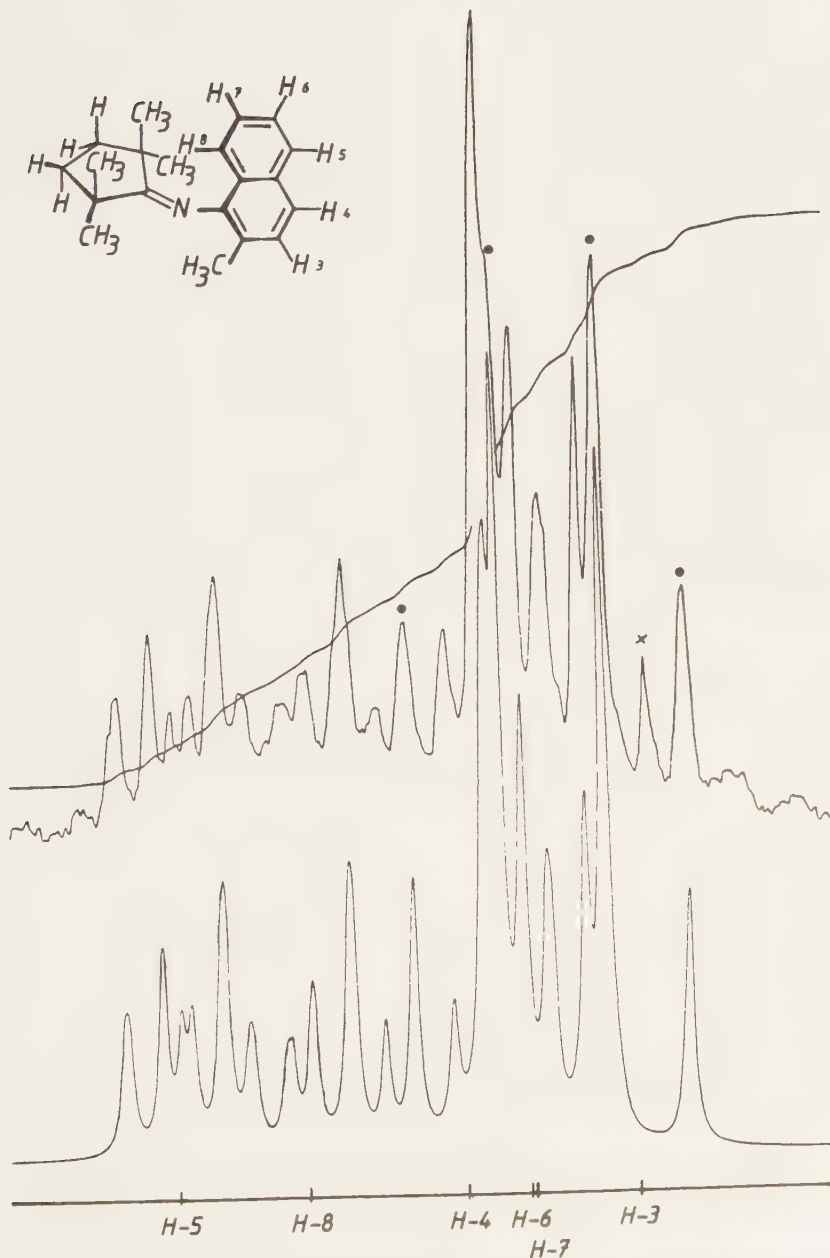


Abbildung 11: Experimentelles und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum des Aromatenteils der Schiff-Base 5 bei 90 MHz in DCCl_3 ;
 • = AB-Teilspektrum von $\text{H}-3$ und $\text{H}-4$; x = HCCl_3

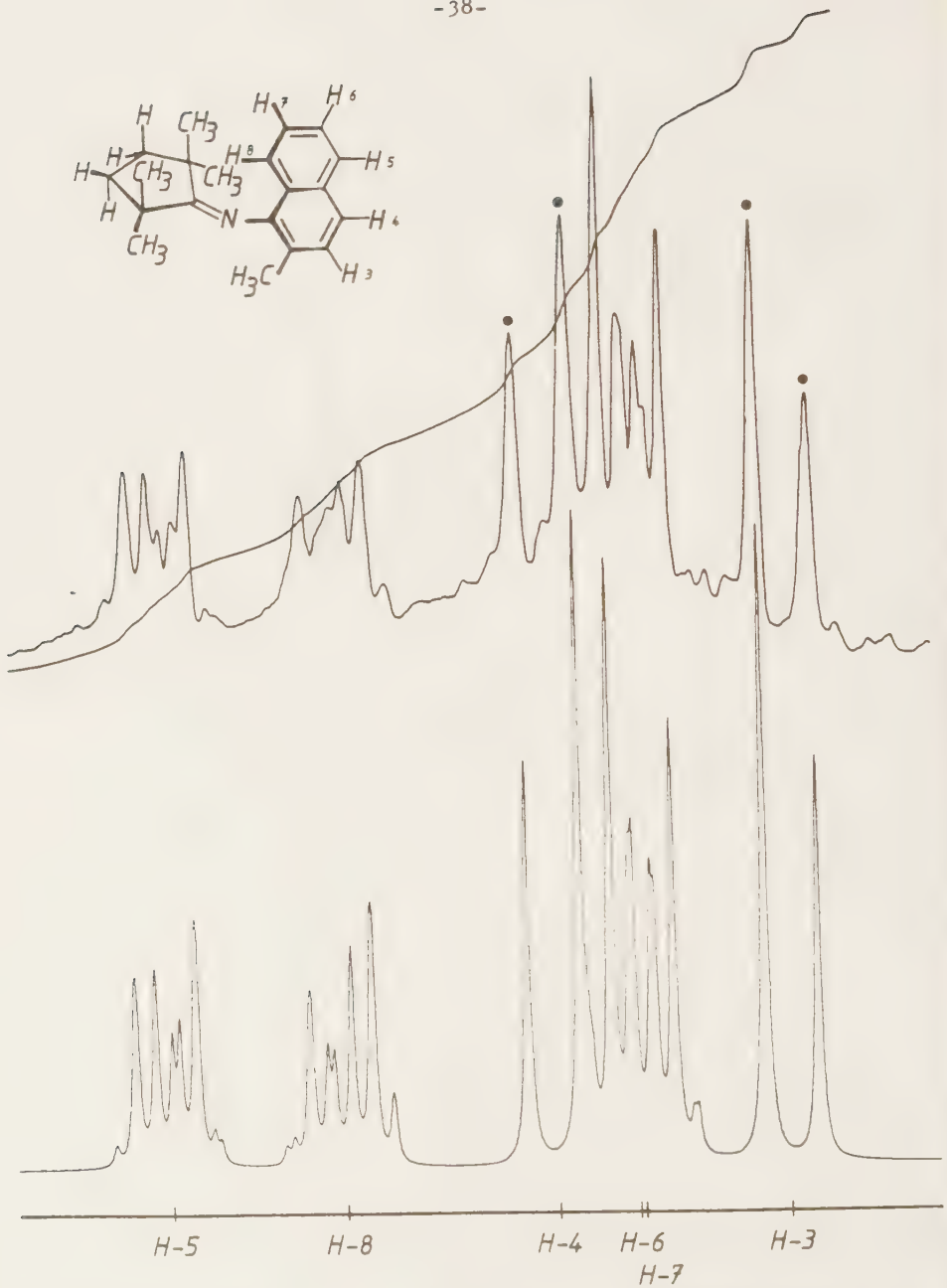


Abbildung 12: Experimentelles und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum des Aromatenteils der Schiff-Base **5** bei 200 MHz in DCCl_3 ;
 • = AB-Teilspektrum von H-3 und H-4

Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen stimmen nach der Korrektur systematischer Fehler innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Bei den Kopplungskonstanten lieferte das 60 MHz-Spektrum die beste Anpassung. Das 90 MHz-Spektrum zeigt bereits Abweichungen, die außerhalb der gegenseitigen Fehlergrenzen liegen; das hat seine Ursache in der schlechteren Spektrenqualität, die eine Zuordnung von Linien an manchen Stellen unmöglich macht. Beim 200 MHz-Spektrum gelang die Iteration insgesamt nur mehr schlecht, die gefundene Lösung stimmt jedoch einigermaßen mit der bei 60 MHz überein. Die experimentellen und berechneten Spektren sind in den Abbildungen 10 bis 12 gegenübergestellt. Bei allen drei Feldstärken ist die Intensität der Linien des berechneten AB-Teilspektrums zu groß, was wahrscheinlich durch die Vernachlässigung von Fernkopplungen verursacht wird.

Im Vergleich zum 1-Dimethylamino-naphthalin 63 und zum 1,2-Dimethylnaphthalin 64⁸¹⁾ (Abb. 9) absorbiert H-8 in meinem Imin 5 auf der Hochfeldseite von H-5; dies wird auch durch das NOED-Experiment (Kap. 2.3.2.4, S. 40) belegt. Die Signalfolge entspricht damit mehr dem 1-Naphthol 65⁸²⁾ als den vorher gewählten homologen Vergleichsverbindungen 63 und 64. Gegenüber dem 1-Dimethylamino-naphthalin 63 weist nur H-8 eine Hochfeld-Verschiebung von 0.5 ppm auf, während alle anderen Kerne praktisch unveränderte Signallagen zeigen.

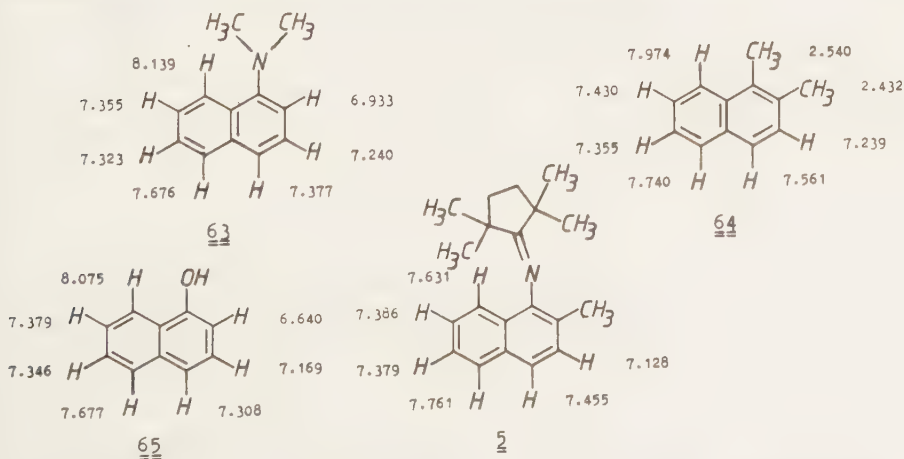


Abbildung 9: ¹H-NMR Daten einiger substituierter Naphthaline

2.3.2.4 Kern-Overhauser-Effekt

Bei der Strukturaufklärung von Naturstoffen hat sich die Methode der NOE-Differenzspektren ^{74,75)} sehr bewährt. Für räumlich benachbarte Kerne erfolgt eine Beeinflussung der Signalintensität, die umgekehrt proportional zur sechsten Potenz der Entfernung ist. Sehr nahe benachbarte Atomkerne zeigen große Effekte, weiter voneinander entfernte Kerne zeigen dagegen keine Signaländerungen.

Im Aromatenteil des Spektrums der Schiffbase 5 lassen sich grob drei Multipllettgruppen voneinander unterscheiden (Abb. 12). Die beiden kleineren Multipletts auf der Tieffeldseite stammen von H-5 und H-8. Die beiden äußersten Signale auf der Hochfeldseite gehören zu einem AB-Teilspektrum und lassen sich H-3 und H-4 zuordnen. Die übrigen Kerne H-4, H-6 und H-7 bilden zusammen ein großes Multipllett, in dem ihre genauen Lagen durch Spektrensimulation ermittelt wurden (vgl. 2.3.2.3).

Die ¹H-NMR-spektroskopisch (200 MHz)* bei -60°C in Deuteromethylenchlorid auftretenden Kern-Overhauser-Effekte sind in der Abbildung 13 und der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Beobachtete Effekte beim NOED-Experiment am Imin 5

Bestrahltes Signal	Gefundener Effekt bei der Signalgruppe:			
	H-5	H-8	H-3	2-CH ₃
2-CP ₃	---	---	sehr stark	---
A	---	schwach	---	---
B	---	---	---	---
C	---	---	---	stark
D	---	stark	---	---

Für das H-5-Multipllett findet man keinen Kern-Overhauser-Effekt. Die Signalgruppe von H-8 dagegen zeigt einen schwachen Effekt bei der Einstrahlung auf A und einen starken Effekt bei Bestrahlung von Signal D, dieses Proton muß also beiden Methylgruppen benachbart sein. Die aromatische Methylgruppe zeigt eine starke Wechselwirkung bei Sättigung von C und bewirkt selbst einen noch stärkeren Effekt auf die Signale von H-3.

* Messung durch Herrn Doz. Dr. B. Wrackmeyer, 1984.

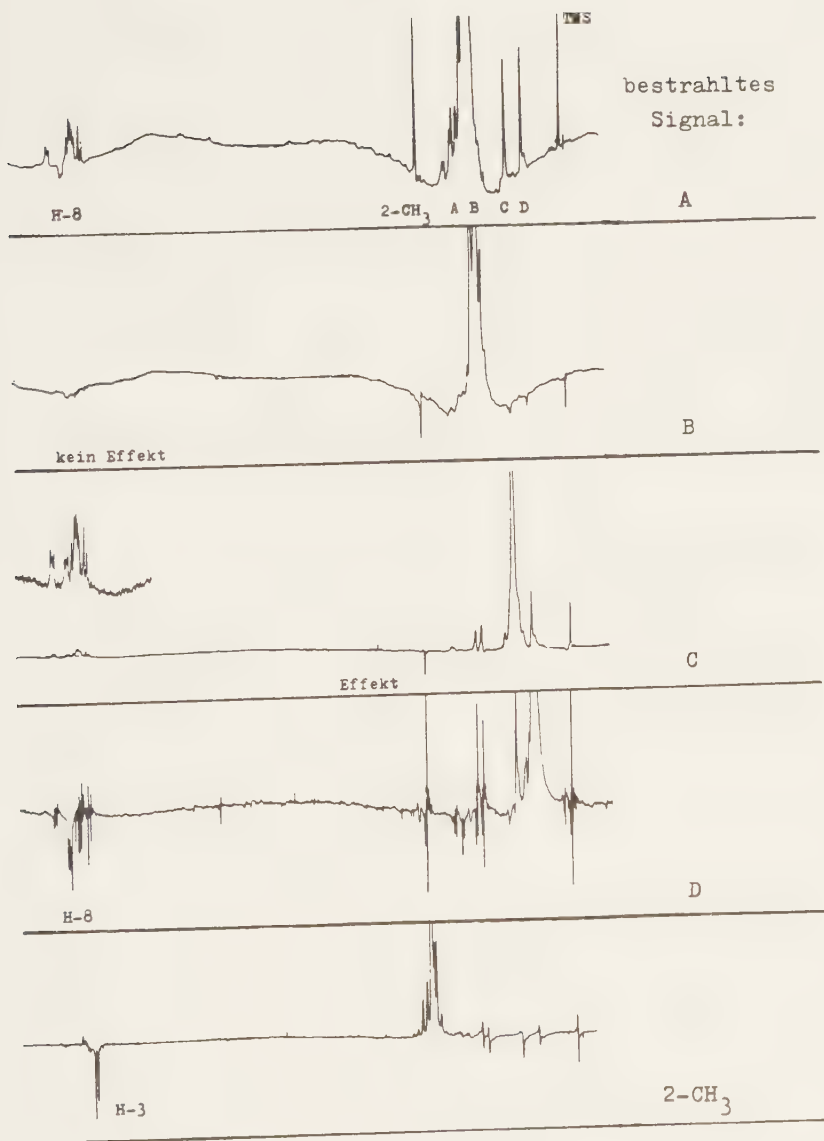


Abbildung 13: ^1H -NMR NOED-Spektren des Azomethins 5 bei 200 MHz
in D_2CCl_2 (-60°C)

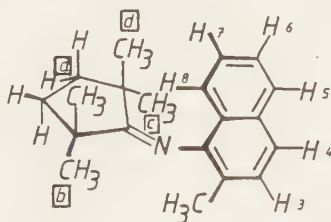
Am Molekülmodell kann man nun die Abstände von H-8 am Naphthylsystem zu den Methylgruppen am Cyclopentanring ausmessen und die zu erwartenden Kern-Overhauser-Effekte in ihrer relativen Größe abschätzen; als zweite Sonde dient daneben die 2-Methylgruppe (Tabelle 4). Die Methylgruppen a und d sollten einen mäßigen bzw. starken Effekt auf H-8 ausüben, die Methylgruppen b und c dagegen sollten keinerlei Effekt im Aromatenteil des Spektrums verursachen. Da die Methylgruppe c der 2-Methylgruppe am nächsten steht, ist hier ein weiterer starker Effekt zu erwarten. Von der 2-CH₃-Gruppe selbst her ist zusätzlich eine sehr starke Beeinflussung des benachbarten H-3 möglich.

Tabelle 5: Erwartete Effekte beim NOED-Experiment am Imin 5

Methylgruppe	rel. Abstände r zu H-8	$10^6 \cdot r^{-6}$	Verhältnis
a	9.5	1.36	48
b	13.7	0.15	5
c	12.8	0.23	8
d	8.4	2.85	:=100

Gruppe	rel. Abstände r zu 2-CH ₃	$10^6 \cdot r^{-6}$	Verhältnis
a	16.6	0.05	2
b	11.2	0.51	18
c	8.5	2.65	93
d	115.0	0.09	3
H-3	7.5	5.62	197

Aus diesen Überlegungen und den experimentell gefundenen Effekten (Tab. 4, Abbildung 13) folgt, daß die Tieffeld-Signale A und B von den geminalen Methylgruppen a und b stammen müssen und die Hochfeld-Signale C und D von dem zweiten Paar c und d. Da H-8 sowohl mit A als auch mit D eine Wechselwirkung zeigt, müssen die Methylgruppen a und d auf derselben Seite der Cyclopentyl-Ringebene stehen, d.h. die Methylgruppenpaare a/d und b/c weisen 2,5-cis Anordnung auf. Damit ergibt sich die folgende endgültige Zuordnung der vier aliphatischen Methylgruppen:

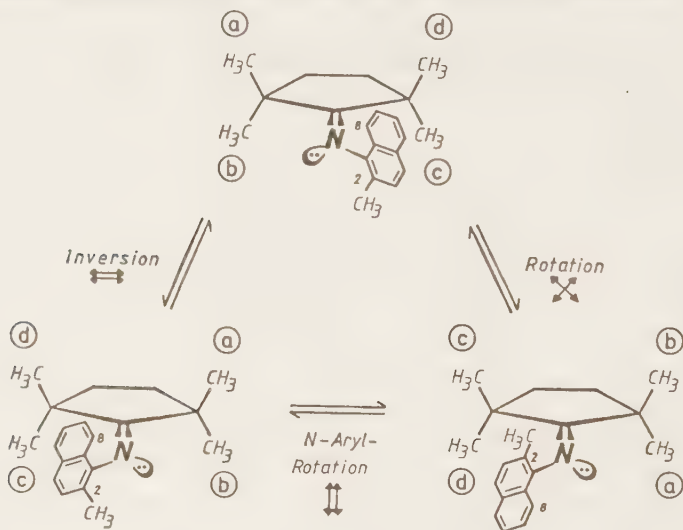


Dies stimmt auch mit den Ergebnissen am Phenyliminocyclopentan ⁷⁶⁾ überein. Das Tieffeld-Signalpaar stammt von dem zum Naphthylsystem anti-ständigen Methylgruppenpaar a/b und das Hochfeld-Signalpaar von den syn-ständigen Methylgruppen c/d.

Eine Vortäuschung von Kern-Overhauser-Effekten durch Spinner-Resonanzbanden ⁷⁷⁾ erschien uns relativ unwahrscheinlich, sodaß wir die Messungen mit rotierendem Probenröhrchen durchführten.

2.3.4 Koaleszenzverhalten und Isomerisierungsmechanismus des Imins 5

Das Imin 5 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz) bei -50°C in DCCl_3 als Lösungsmittel vier verschiedene Singulett-Signale A, B, C und D für die vier Methylgruppen am Cyclopentanring. Beim Aufwärmen tritt



zwischen -22°C und $+40^\circ\text{C}$ eine Koaleszenz ein, die ab $+30^\circ\text{C}$ zwei neue Singulett liefert. Diese zeigen dann in Dimethylsulfoxid bis hinauf zu $+193^\circ\text{C}$ keine weitere Koaleszenz mehr (Abbildung 15). Die Auswertung dieses Koaleszenzverhaltens erfolgte mit dem Programm DNMR5 ^{83 bis 86}. Zur Wahl des Austauschmechanismus bei der Berechnung mußten aber erst einige Vorüberlegungen angestellt werden.

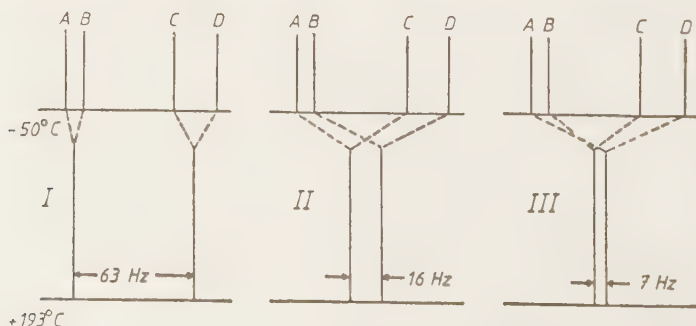


Abbildung 14: Mögliche Koaleszenzen der Methylsignale beim Imin 5 (100 MHz)

Von den drei sinnvollen Austauschprozessen (Abbildung 14) kann die Möglichkeit I (N-Arylrotation) vorerst als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden, da hier der Signalabstand bei hoher Temperatur viel größer wäre als der experimentell gefundene. Beim Prozeß II (C=N-Rotation) erwartet man einen Abstand der Hochtemperatur-Signale von 16 Hz, bei Prozeß III (C=N-Inversion) einen von 7 Hz. Dazu muß aber die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für alle Signale normal bleiben und auch der Wechsel des Lösungsmittels darf keine zusätzlichen Effekte verursachen, außerdem darf keine Kombination aus den drei Einzelprozessen auftreten. Bei den relativ kleinen Unterschieden der erwarteten Abstände der Hochtemperatursignale ist eine sichere Unterscheidung der Mechanismen II und III nur noch durch die Linienformanalyse möglich. Zur Vorgabe der Startparameter wurde für alle vier Methylsignale die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung aus den Spektren zwischen -50°C und -8°C ermittelt. Die Anpassung der Linienbreite erfolgte über die transversale Relaxationszeit T_2 , die für alle Spektren am Signal der aromatischen Methylgruppe bei $\delta = 2.06$ ppm bestimmt wurde. Zur Austauschrechnung dienten dann 16 Spektren aus dem Bereich von -28.4°C bis $+61.4^{\circ}\text{C}$. Bei den ersten Rechnungen wurden dem Programm alle sinnvollen Austauschmechanismen I, II und III zur Auswahl freigegeben. Es lieferte daraufhin für die Austauschraten k_{AB} , k_{CD} , k_{AC} und k_{BD} Werte nahe Null oder Unsinn. Eine gute Anpassung der Linienform ergab sich nur bei der Iteration auf k_{AD} und k_{BC} allein.

Die anfängliche Rechnung mit der Vorgabe, daß k_{AD} unabhängig von k_{BC} sei, lieferte zwar eine optimale Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Spektren, aber die Abweichungen der k-Werte lagen außerhalb der gegenseitigen Fehlergrenzen (Tabelle 20). Dies hat seine Ursache in dem teilweise sehr strukturarmen Koaleszenzsignal, bei dem der Programm-Algorithmus ohne zusätzliche Hilfen seine Leistungsgrenze erreicht. Die letzten Rechnungen wurden daher mit einer einzigen Austauschrate $k_{AD} = k_{BC}$ ausgeführt, was dann eine etwas schlechtere Anpassung der Gesamtlinienform zur Folge hatte (Abb. 15).

Der gefundene Wert der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{298}^{\ddagger}$ von $13.65 (\pm 0.01)$ kcal/mol (Abb. 16) liegt kaum höher als beim vergleichbaren 2,6-Dimethylbenzolimmin 24 und wegen des etwas größeren

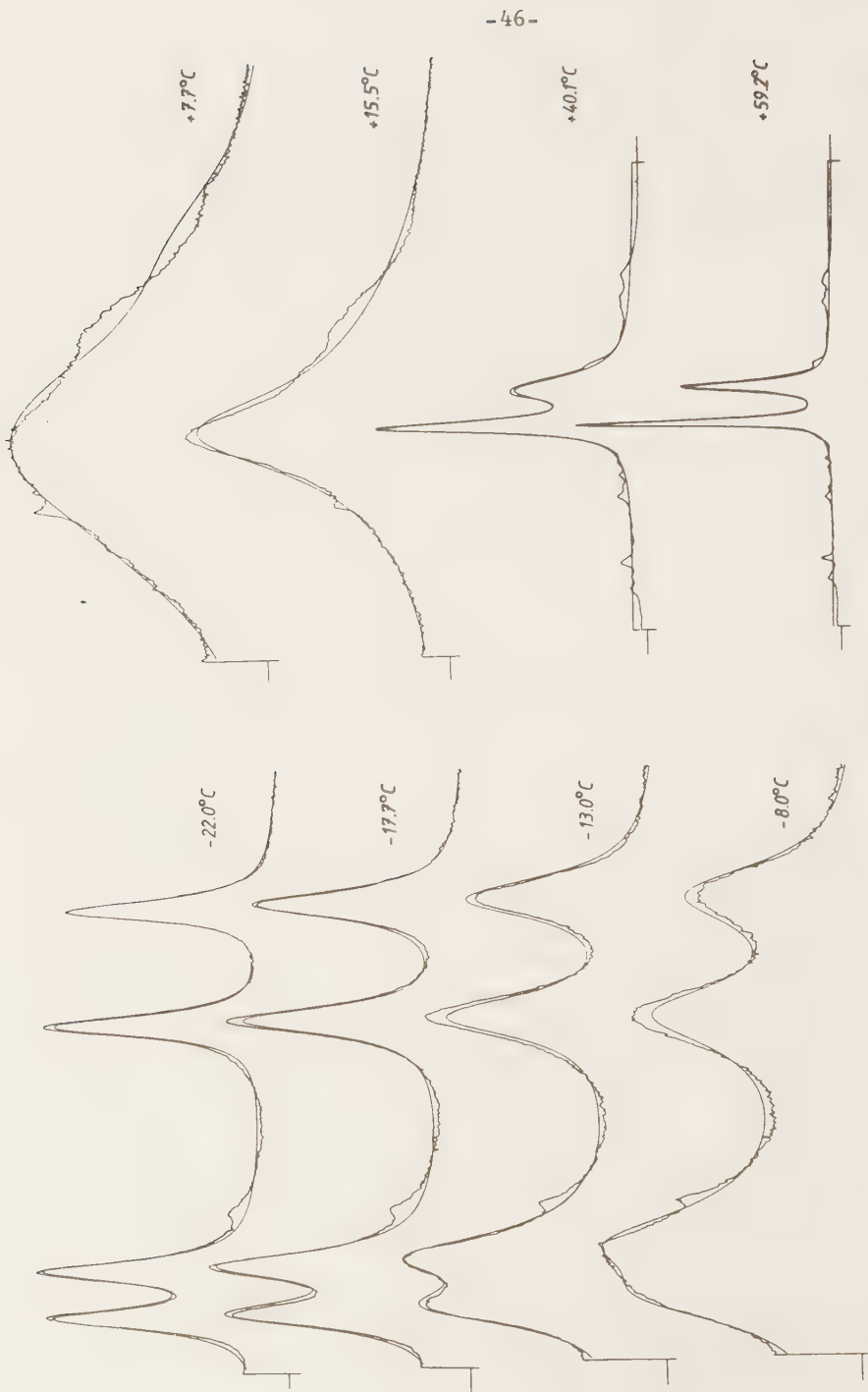
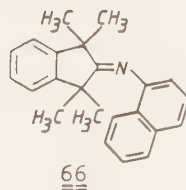
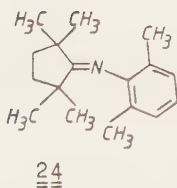


Abbildung 15: Experimentelle und berechnete ^1H -NMR-Spektren des Imins 5 bei 100 MHz in DCCl_3

Tabelle 6: Aktivierungsparameter zur Diastereotopomerisierung der Schiffbase 5

log A	12.53 ± 0.12
E_a kcal/mol	13.29 ± 0.15
$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	12.73 ± 0.15
$\Delta S^\ddagger$ cal/mol·K	-3.1 ± 0.5
$\Delta G_{298}^\ddagger$ kcal/mol	13.65 ± 0.01



$$\Delta G_{298}^\ddagger = 13.46 (\pm 0.03) \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{298}^\ddagger = 14.57 (\pm 0.01) \text{ kcal/mol}$$

sterischen Drucks von der C-Atomseite der Imino-Doppelbindung her gut 1 kcal/mol niedriger als bei dem verwandten Indanyliden-naphthylimin 66.

Die N-Aryl-Rotation sollte im Imin 5 zur paarweisen Koaleszenz der Methylgruppensignale A/B und C/D führen, also bei sehr hoher Temperatur zum Erscheinen eines einzigen Singulettsignals. In Dimethylsulfoxid blieben jedoch bis hinauf zu $+193^\circ\text{C}$ bei 60 MHz zwei basisliniengetrennte Singulett erhalten. Aus dem Signalabstand von 4.3 Hz läßt sich $\Delta G_T^\ddagger \geq 25.6$ kcal/mol abschätzen. Diese Aktivierungsbarriere liegt demnach fast doppelt so hoch wie die der beobachteten Topomerisierung. Sie liegt auch weit oberhalb der freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{333}^\ddagger = 18.7$ kcal/mol, die wir für die ^{13}C -NMR-Koaleszenz der Methylgruppensignale des Imins 59 in $\text{Cl}_2\text{DC}-\text{CDCl}_2$

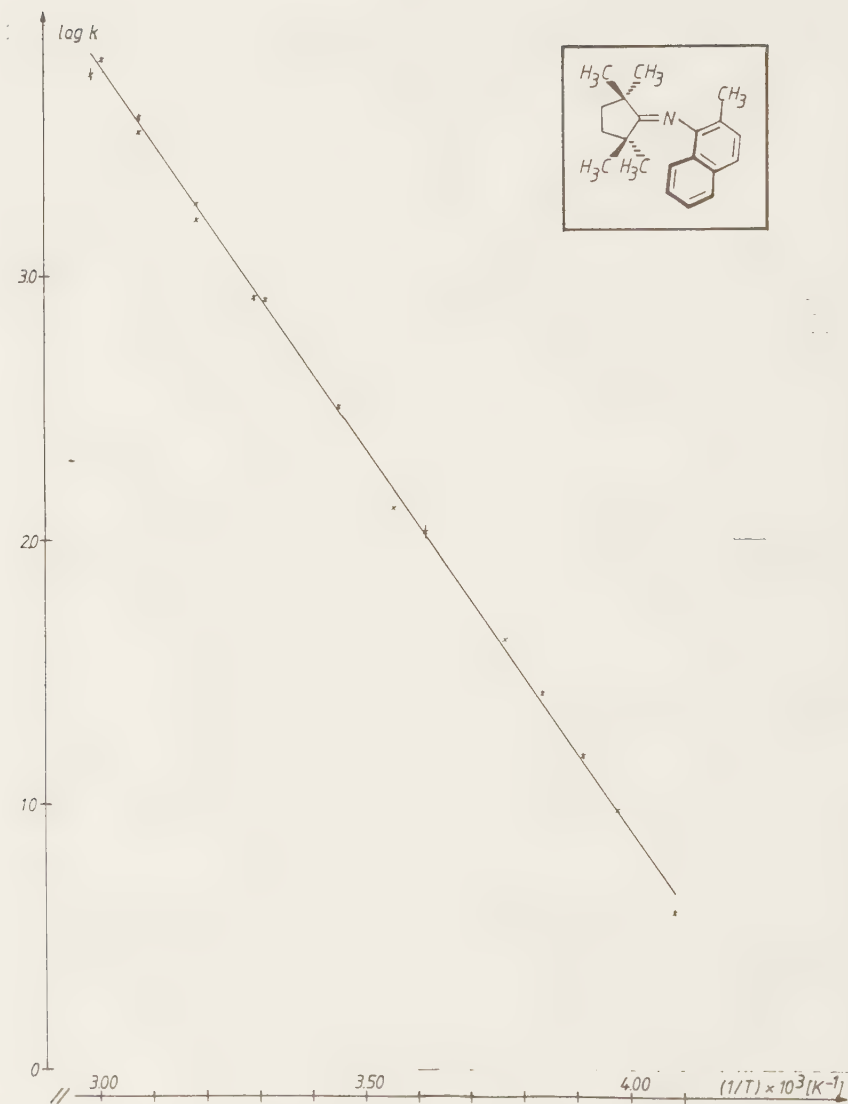
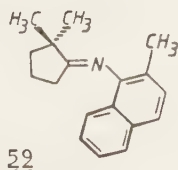


Abbildung 16: Arrhenius-Auftragung zur Diastereotopomerisierung des Imins 5

als Lösungsmittel gefunden haben. In diesem Molekül können die geminalen Methylgruppen nur durch die N-Arylrotation miteinander austauschen.



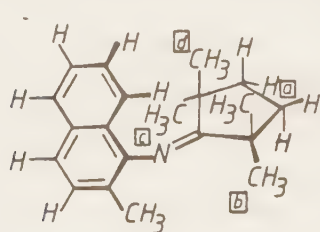
Da das Imin 5 auch bei sehr hoher Temperatur noch immer zwei getrennte Signale für die aliphatisch gebundenen Methylgruppen aufweist, müssen hier sowohl die N-Arylrotation, als auch die C=N-Rotation eine sehr viel höhere Aktivierungsbarriere aufweisen. Somit läßt sich auch ein konzertierter Topomerisierungsmechanismus ausschließen.

Eine Isomerisierung durch Imin/Enamin-Tautomerie ⁶⁷⁾ ist hier sowieso nicht möglich, da keine α -H-Atome mehr zur Verfügung stehen. Der in der Literatur ⁸⁷⁾ als weitere Verfälschungsmöglichkeit genannte Säure-Addition/Eliminierungs-Mechanismus mit zwischenzeitlicher Aufhebung der Doppelbindung kann ebenfalls als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Schon bei früheren Versuchen hatte sich gezeigt, daß die ermittelten Isomerisierungsraten der Imine nicht vom verwendeten Lösungsmittel (Chloroform oder Anisol) beeinflußt werden.

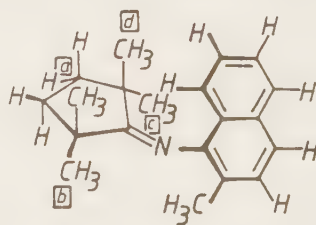
Die paarweise Koaleszenz der Signale A/D und B/C paßt auch gut zu dem Ergebnis des Sättigungsübertragungsexperiments (S. 33). Die experimentellen Ergebnisse belegen also für die Diastereotopomerisierung im Imin 5 eindeutig die C=N-Inversion als alleinigen Mechanismus.

2.3.5 Versuch zur Antipodentrennung am Imin (5)

Wenn im Imin 5 die Bewegung des Naphthylsubstituenten durch die CNC-Bindungsebene ruht, so liegt die Verbindung wegen ihrer axialen Chiralität in zwei spiegelbildlichen Formen vor. Wegen des mobilen Gleichgewichts dieser beiden Enantiomeren (R) und (S) wäre es möglich, durch Salzbildung mit dem reinen Antipoden einer starken Säure eines der Konformere auf Kosten des anderen anzureichern. Ich führte dazu Drehwertmessungen in Gegenwart von (1S)-2-Oxobornansulfonsäure (10) in Chloroform bei Raumtemperatur aus. Kontrollversuche mit Tri-n-butylamin ergaben, daß keine meßbare Verschiebung des E/Z-Gleichgewichtes stattfindet. Auch Kontrollmessungen im ^1H -NMR-Spektrum zeigten keine Signalaufspaltungen durch Fixierung der Konformation im Salz.



(R)

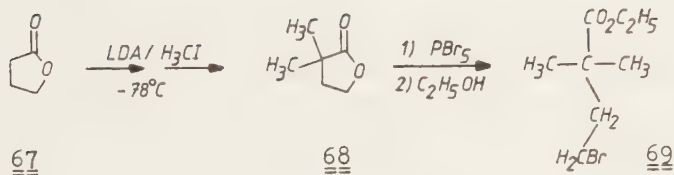


(S)

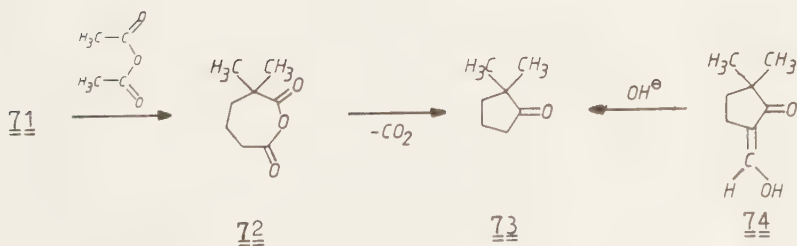
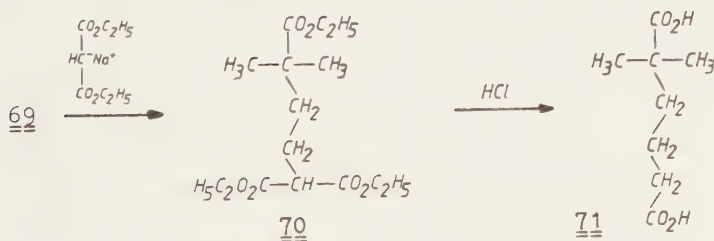
2.4. α -Methylcyclopentanone und ihre Darstellung

2.4.1 2,2-Dimethylcyclopentanon (73)

Die Synthese beruht auf einer Kombination und Verbesserung bekannter Methoden und führt vom γ -Butyrolacton 67 über fünf Stufen zum isomerenreinen Produkt. Zuerst wird das Lacton in α -Stellung zur Carbonylfunktion zweimal methyliert. Das dabei äquimolar eingesetzte Lithiumdiisopropylamid bereitet man nach der Methode von F. und M. Gaudemar ⁸⁸⁾ aus dem Amin, Lithiummetall und α -Methylstyrol. Die Alkylierung erfolgt in zwei Schritten bei -60°C bis -70°C . Das durch Destillation gereinigte Dimethyl lacton ⁸⁹⁾ 68 reagiert anschließend mit Phosphorpentabromid ⁹⁰⁻⁹²⁾ zum 4-Brom-2,2-dimethyl-butancarbonsäurebromid. Dieses setzt man im Eintopfver-



fahren sofort mit Ethanol zum entsprechenden Ester 69 um, der nun zur Alkylierung von Malonester eingesetzt wird. Erst Dimethylformamid als Lösungsmittel erlaubte hier eine Reaktionstemperatur von etwa 110°C und führte zu einer befriedigenden Ausbeute an Triester 70. Eine auf dieser Stufe anfangs versuchte Umsetzung mit Cyanesigester führte nicht weiter, da die Solvolyse und Decarboxylierung zur Adipinsäure 71 nur sehr schlechte Ausbeuten gab.

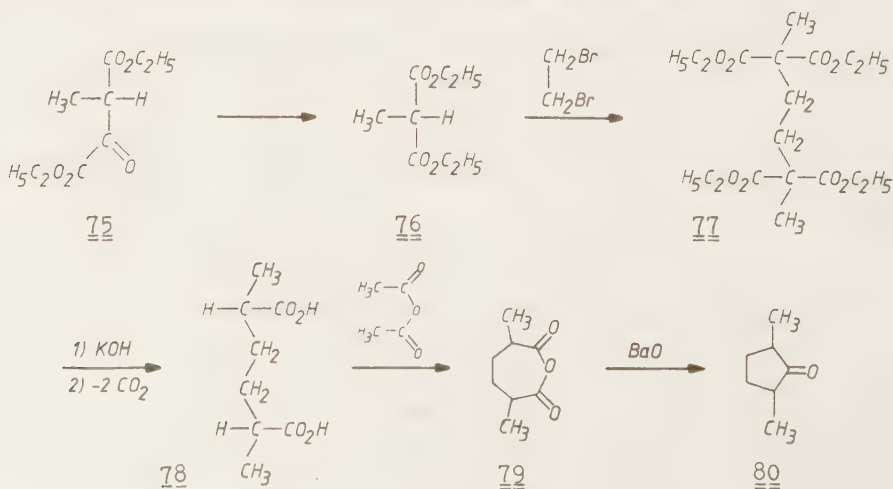


Die jetzt anschließende saure Verseifung des Triesters 70 mit konzentrierter Salzsäure und die Decarboxylierung geben praktisch quantitativ die 2,2-Dimethyladipinsäure 71 ⁹³⁾. Diese wird ohne weitere Reinigung mit Essigsäureanhydrid in das zyklische Anhydrid 72 überführt ⁹⁴⁾, welches beim Erhitzen auf über 200°C decarboxyliert und unter Ringverengung zum Keton 73 abreagiert. Dieses kann nach den fünf Stufen in maximal 26 % Gesamtausbeute isoliert werden.

Eine alternative Möglichkeit, das Keton 73 zu erhalten, besteht in der Auftrennung von Alkylierungsgemischen. Bei der Umsetzung von Cyclopentanon mit Dimethylsulfat in Ether, wobei Natrium-tert.-amylat als Base ⁹⁵⁾ eingesetzt wurde, fiel die Verbindung 73 bei einem der Ansätze zufällig als Hauptprodukt an (42 % Ausbeute). Leider erwies sich dieses Vorgehen als nichtreproduzierbar, bei weiteren Versuchen bildete sich stets das in der Literatur ⁹⁶⁾ beschriebene Gemisch aller α -alkylierten Isomeren. Aus diesem läßt sich das gewünschte Isomere nach Umsetzung mit Natriummethanolat und Ameisensäure-ethylester als Enol 74 abtrennen und in 49 % Ausbeute zum Keton 73 zurückspalten ⁹⁶⁾.

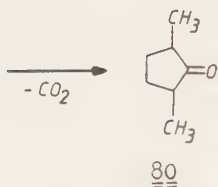
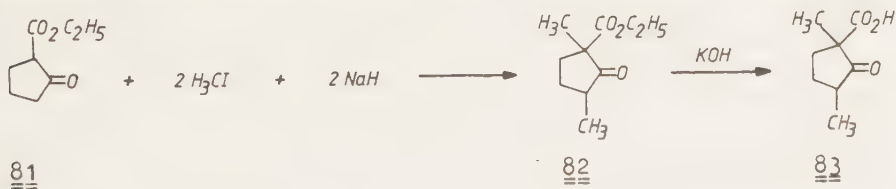
2.4.2 2,5-Dimethylcyclopentanon (80)

Zur Herstellung des 2,5-Dimethylcyclopentanons standen wieder einige alternative Wege zur Verfügung. Durch Umsetzung von Oxalsäurediethylester mit Propionsäureester ⁹⁷⁾ gelangt man über den 2-Oxo-3-methylbernsteinsäure-diethylester 75 zum Methylmalonester 76. Von diesem lassen sich nun je zwei Moleküle durch Reaktion mit 1,2-Dibromethan zum Hexantetracarbonsäureester 77 verknüpfen ⁹⁸⁾. Nach Verseifung und Decarboxylierung ⁹⁹⁾ entsteht daraus die 2,5-Dimethyladipinsäure 78, die nach Überführung in das Anhydrid 79 ¹⁰⁰⁾ mit Bariumoxid zum gewünschten Keton 80 abreagieren sollte ¹⁰¹⁾.



Dieser Syntheseweg erwies sich in der Praxis als zu lang und zu umständlich zur Herstellung einer größeren Substanzmenge; die Ausbeute über fünf Stufen lag unter 1 %. Eine weitere vier- bis fünfstufigen Synthese analog zum Cyclohexanon mit n-Butylthiomethylen als Schutzgruppe in α -Stellung ¹⁰²⁾ wurde von mir nicht untersucht.

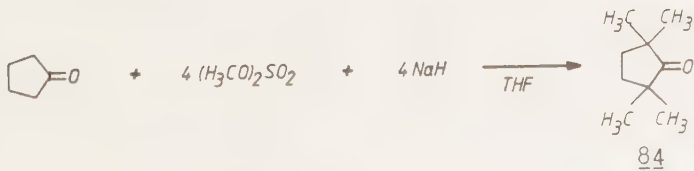
Der käufliche Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester 81 läßt sich sehr einfach mit Natriumhydrid und Methyljodid selektiv in 2- und 5-Stellung methylieren ^{103,104)}. Nach Verseifung des Esters 82 läßt



sich die Säure 83 zum 2,5-Dimethylcyclopentanon decarboxylieren. Die von mir erzielte Gesamtausbeute liegt bei 42 % und der Zeitaufwand beträgt nur knapp zwei Tage, sodaß bequem größere Mengen des Ketons 80 zugänglich sind.

2.4.3 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon (84)

Die Herstellung von 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon 84 war bis vor wenigen Jahren nur sehr schlecht möglich ⁹⁵⁾. Erst die kürzlich veröffentlichte Umsetzung von Cyclopentanon mit Kaliumhydrid und Methyljodid ^{105,106)} gelingt einwandfrei. Wir setzten anstelle dieser teuren Reagentien das besser handhabbare Natriumhydrid in



Weißöl als Base und als Alkylierungsmittel Dimethylsulfat ein und erhielten in bis zu 80 % Ausbeute das gewünschte Keton 84.

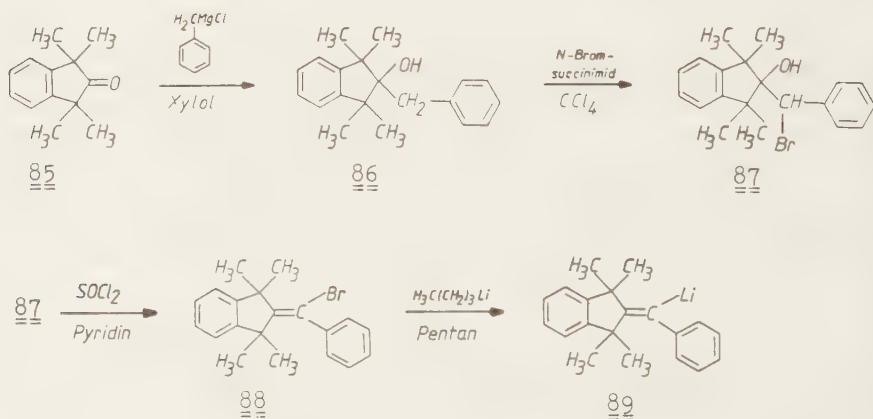
3. NMR-spektroskopische Untersuchung einiger Vinylolithium- verbindungen

3.1 Indansysteme mit aromatischem Substituenten an der Doppelbindung

3.1.1 Herstellung des phenylsubstituierten Systems

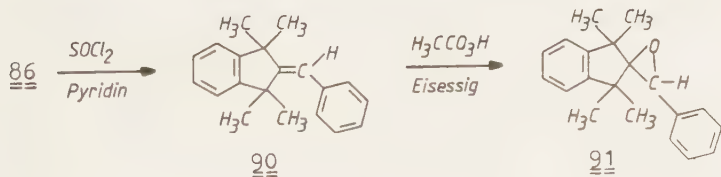
Diese Synthese übernahm ich von E. Lattke ^{10,11)} und verbesserte sie noch in einigen Punkten. Die Darstellung auf einer völlig neuen Route scheiterte leider auf der vorletzten Stufe.

Ausgehend vom 2-Inden erhält man in zwei Stufen ¹⁰⁷⁾ das Indanon-2. Eine neue Methode zur bequemeren vierfachen Methylierung dieses Ketons mit Phasentransferkatalyse ¹⁰⁸⁾ lieferte nur maximal 36 % sauberes Produkt 85. Der Einsatz von Methylbromid anstelle von Methyljodid, welches bekanntermaßen ¹⁰⁹⁾ den Katalysator sehr rasch blockiert, führte zu einer unerwarteten nochmaligen Abnahme der Ausbeute und es trat darüberhinaus auch keine vollständige Vierfachmethylierung mehr ein. Es wurde deshalb später wieder die ältere Methode ^{11,110)} mit Kalium-tert.-butanolat als Base und Methyljodid im 0.25 mol-Maßstab eingesetzt. Die anschließende Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid liefert in Xylol anstelle von Tetrahydrofuran



als Austauschlösungsmittel bereits in der halben Reaktionszeit den Alkohol 86. Die Ausbeute liegt dabei auch ohne Chromatographie der Mutterlauge schon genauso hoch. Die Bromierung des Alkohols 86 mit N-Bromsuccinimid nach Wohl-Ziegler zum Halohydrin 87 und die folgende Eliminierung zum Bromolefin 88 konnten unverändert übernommen werden. Die Vinylolithiumverbindung 89 bildet sich aus dem Bromolefin 88 mit n-Butyllithium in Pentan ⁹⁾ relativ rasch; von mir wurde nach einem erfolgreichen Vorversuch auch die ⁶Li-markierte Substanz hergestellt.

Neue Varianten der Wittig-Synthese ¹¹¹⁾ gestatten es nicht, das Olefin 90 direkt aus dem Keton 85 darzustellen. Die Verbindung 90 mußte in zwei Stufen über den Alkohol 86 mit der üblichen Eliminierungsmethode hergestellt werden. Bei einem späteren Versuch lieferte die Eliminierung mit Dimethylformamid und Oxalylchlorid in ersterem als Lösungsmittel ¹¹²⁾ die Verbindung 90 in 71 % Reinausbeute. Die Weiterreaktion zum Oxiran 91 erfolgte zwar in einem Vorversuch



mit m-Chlorperbenzoesäure glatt, mit Peroxoessigsäureimid ¹¹³⁾ trat jedoch auch bei 40°C noch keine Reaktion ein. Die präparative Darstellung gelang später reibungslos mit Peressigsäure in Ausbeuten um 80 %. Die nun folgende Ringöffnung des Oxirans 91 blieb mit Thionylbromid und Pyridin in Chloroform ¹¹⁴⁾ aus, auch Kaliumhydroxid in wässrigem Dimethylsulfoxid ¹¹⁵⁾ bei 150°C griff die Verbindung nicht an. Pyridiniumbromid in Tetrachlorethan ^{116,117)} führte nach einem Tag auf dem Dampfbad zur Abspaltung von Benzaldehyd unter Bildung von 1,1,2,3-Tetramethylinden; dasselbe passierte auch mit Acetyl bromid in Gegenwart von Tetraethylammoniumbromid als Reagens. Das Bromolefin 88 läßt sich also nicht auf diesem Weg synthetisieren.

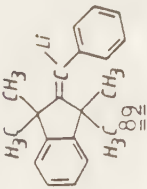
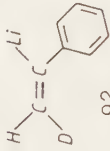
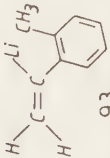
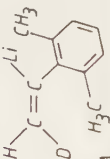
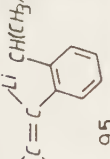
3.1.2 Untersuchung der ^6Li -markierten Verbindung $\underline{89}$

Bei dieser von E. Lattke ⁹⁾ erstmals um 1975 hergestellten Verbindung war damals eine exakte Vermessung des Koaleszenzverhaltens im ^{13}C -NMR-Spektrum noch nicht möglich gewesen und wurde jetzt nachgeholt. Aus der ^{13}C , ^6Li -Kopplung bei tiefer Temperatur sollte außerdem Aufschluß über den Aggregationsgrad der Verbindung in Lösung gewonnen werden ¹²⁾.

Während der Messungen zeigte es sich, daß die Lösungen von $\underline{89}$ in Tetrahydrofuran unter Argon auch bei -78°C Lagertemperatur schon innerhalb von zwei bis drei Tagen fast vollständige Hydrolyse zum Olefin $\underline{90}$ erlitten. In den ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 17) konnten die Signalpaare C-8/C-9, C-1/C-3 und die Methylgruppensignale zur Liniennformanalyse verwendet werden (Tabelle 21). Eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen trat dabei nicht auf und auch die Probenkonzentration hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die ermittelten Isomerisierungsraten (Tab. 21 und Abb. 18). Die von mir gefundenen Koaleszenztemperaturen liegen durchweg etwa 15°C höher als die alten Lattke'schen Werte. Dies könnte seine Ursache in einem systematischen Fehler der alten Temperaturkalibrierung haben. Die berechneten Aktivierungsparameter (Tabelle 7) passen gut in die Reihe verwandter Vinylolithiumverbindungen $\underline{92}$, $\underline{93}$, $\underline{94}$ und $\underline{95}$ ^{9,10)}. Die große negative Aktivierungsentropie bei allen diesen Molekülen läßt sich durch eine Beteiligung der inneren Solvathülle am Umlagerungsprozeß deuten ¹⁰⁾.

In den Tieftemperatur ^{13}C -NMR-Spektren zeigten die Methylgruppensignale nach dem Einfrieren der Koaleszenz eine zusätzliche Verbreiterung ($\nu_{1/2}$ ca. 8 bis 10 Hz), die nicht mehr weiter abnahm. Die anderen Kerne mit Koaleszenzeffekten zeigten dagegen normale Halbwertsbreiten von etwa 2 Hz. Vermutlich liegt hier eine weitere Beeinflussung der Methylgruppen durch das Lithium vor; eine genauere Auswertung wird durch das sehr nahe THF-Lösungsmittelsignal erschwert. In der Vinylolithiumverbindung $\underline{89}$ sollte die Beschleunigung der Diastereotopomerisierung im Vergleich zur völlig unbelasteten Verbindung $\underline{92}$ (Tabelle 7) durch einen ähnlich großen sterischen Druck hervorgerufen sein, wie bei den isoelektronischen Schiff-Basen $\underline{46}$ und $\underline{54}$. Die Größe eines zusätzlichen Beitrages aus der Änderung des Aggregationsgrades von dimer in $\underline{92}$ zu monomer in $\underline{89}$ ist wahrscheinlich gering. Man findet nämlich auch bei den verwandten Schiff-Basen

Tabelle 7: Aktivierungsparameter der Diastereotopomerisierung einiger Vinyl lithiumverbindungen

Verbindung:					
Lösungs- mittel	THF	THF 9)	THF 9)	[D ₈] - THF 9)	[D ₈] - THF 9)
log A	7.37 ± 0.36	5.4 ± 0.4	8.9 ± 0.2	8.3 ± 0.1	7.9 ± 0.3
E _a [kcal/mol]	6.33 ± 0.39	8.5 ± 0.6	11.3 ± 0.4	9.5 ± 0.2	10.1 ± 0.4
ΔH [‡] [kcal/mol]	5.83 ± 0.40	7.8 ± 0.6	10.6 ± 0.6	9.0 ± 0.2	9.5 ± 0.4
ΔS [‡] [cal/mol·K]	-26.4 ± 1.6	-36 ± 2	-20.1 ± 1.1	-22.5 ± 0.6	-24.5 ± 1.1
ΔG ₂₉₈ [kcal/mol]	13.72 ± 0.10	18.5 ± 0.1	16.6 ± 0.3	15.7 ± 0.02	16.8 ± 0.07
Konz. [mol/l]	0.6	0.6	0.4	0.5	0.3

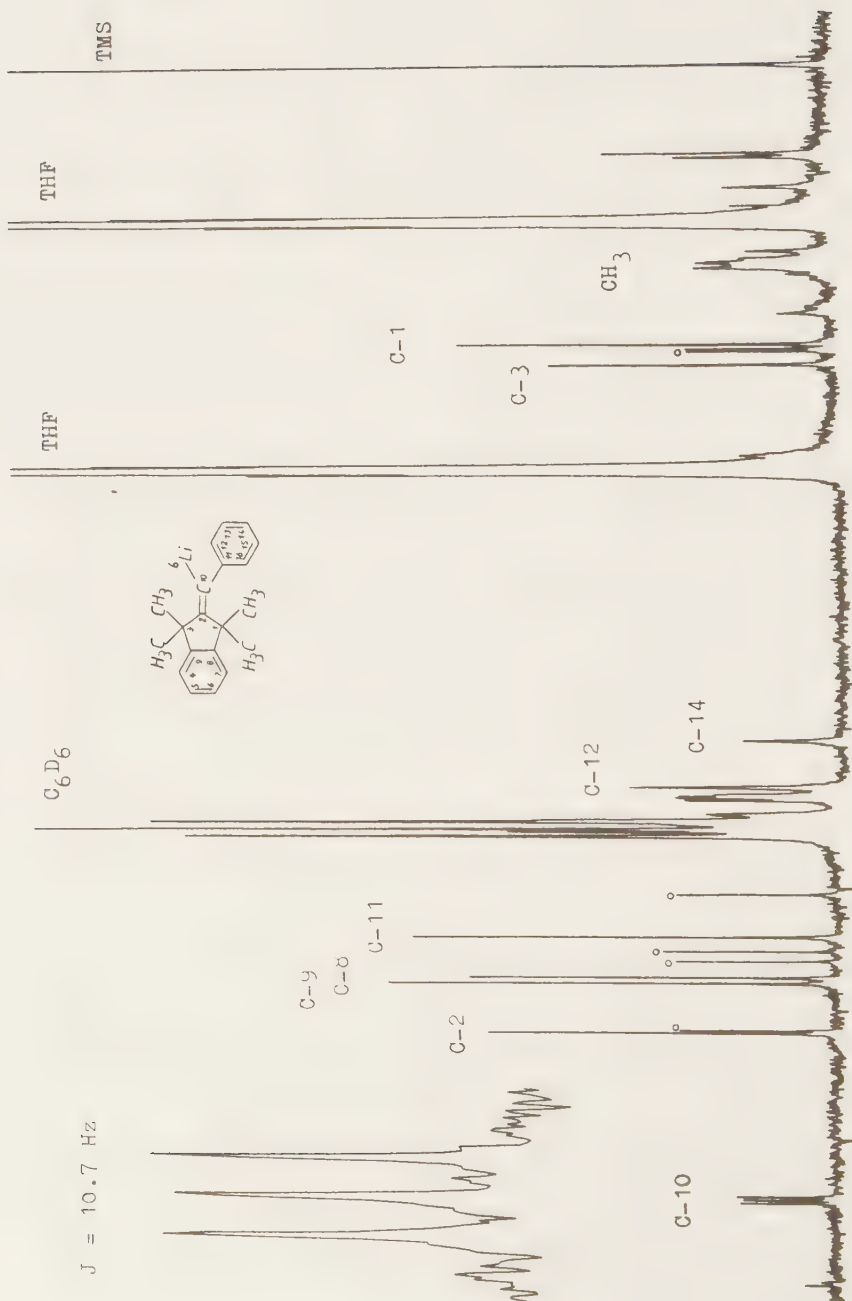
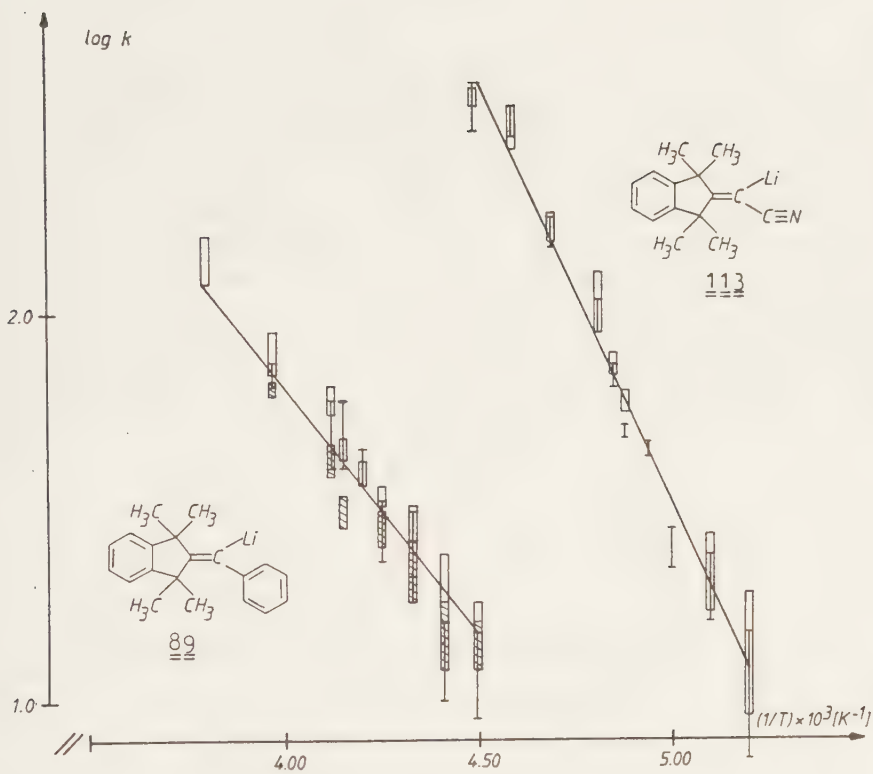


Abbildung 17: Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum der 6_{Li} -markierten Verbindung 89 in Tetrahydrofuran (-93°C); o = Hydrolyseprodukt Olefin 90



□ CH₃- , I C-1/C-3- und ▨ C-8/C-9-Koaleszenz.

Abbildung 18: Arrhenius-Auftragung zur Diastereotopomerisierung der Vinyl lithiumverbindungen 89 und 113

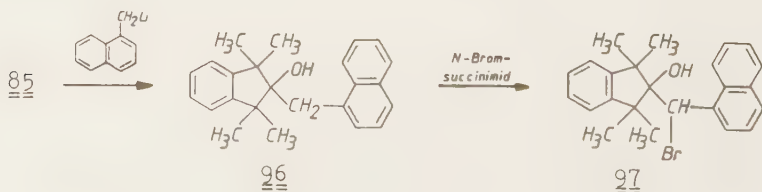
43 und 46 eine Abnahme von $\Delta G_{298}^\ddagger$ um gut 5 kcal/mol bei Einführung von tert-Alkylgruppen.

Nach Seebach et al. ¹²⁾ kann aus der ¹³C,⁶Li-Kopplung bei tiefer Temperatur sehr bequem der Aggregationsgrad von Lithiumverbindungen bestimmt werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum der ⁶Li-markierten Substanz 89 tritt bei -93°C in Tetrahydrofuran ein basisliniengetreuntes Triplett-Signal mit J = 10.7 (±0.3) Hz des C-10-Signals auf

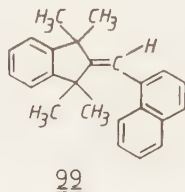
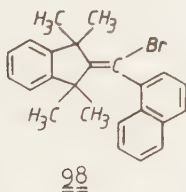
(Abbildung 17). Dies ist ein guter Hinweis auf das Vorliegen einer monomeren Struktur bei dieser Temperatur. Oberhalb -56°C ist nur noch ein verbreitertes Singulett-Signal zu sehen, das mit zunehmender Meßtemperatur immer schärfer wird. Dies sind soweit wir wissen die ersten NMR-Aufnahmen, die eine Aussage über die monomere Struktur einer sterisch stark belasteten, arylsubstituierten Vinylithium-Verbindung in Lösung gestatten. Der gefundene Wert der Kopplungskonstanten liegt sehr viel niedriger, als der durch Extrapolation vorausgeschätzte Wert von 16 Hz ¹²⁾.

3.1.3 Herstellung des naphthylsubstituierten Bromolefins 98

Die Einführung des Naphthylsubstituenten gelingt nicht so glatt wie die des Phenylrestes. Sowohl die Grignard-Reaktion in Tetrahydrofuran als auch die Umsetzung nach Barbier ^{118,119)} im gleichen Lösungsmittel bei 80°C liefern jeweils als Hauptprodukt durch Wurtz-Kupplung das 1,2-Dinaphthylethan. Erst mit (1-Naphthyl)-methylithium erfolgt die Reaktion zum Alkohol 96. Um das Reagens zu erhalten, setzt man 1-Methylnaphthalin in Benzol mit Kalium-tert.-butanolat und einer genau äquivalenten Menge an n-Butyllithium zwei Tage bei Raumtemperatur um ^{120,121,122)}. Überschüssiges n-Butyllithium



greift als konkurrierendes Nucleophil ebenfalls das Keton 85 an und bildet ein unerwünschtes Nebenprodukt. Die Bromierung zum Halohydrin 97 klappt mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff reibungslos. Das Produkt ist hierbei allerdings so schlecht löslich, daß es besser bereits in der Wärme vom Succinimid getrennt wird, die Ausbeute liegt danach bei knapp 90 %. Die folgende Eliminierung mit Thionylchlorid in Pyridin ¹²³⁾ zum Bromolefin 98 verläuft ebenfalls wie gewünscht. Das Produkt fällt danach harzig an und läßt sich nur schwer kristallisieren; erhitzt man es zu oft, so tritt bald Zersetzung ein. In Acetonitril bildet sich dabei das Olefin 99, das auch unabhängig aus dem Alkohol 96 hergestellt wurde.



3.1.4 Kern-Overhauser-Effekt am Bromolefin 98

Wie die analoge Schiffbase 5 zeigt auch das Bromolefin 98 im ¹H-NMR-Spektrum vier verschiedene Signale (A, B, C, D, Abbildung 19) für die aliphatischen Methylgruppen. Im Gegensatz zum Imin 5 ist dieses Signalmuster jedoch schon bei Raumtemperatur vorhanden und verändert sich auch beim Erhitzen auf +192°C im Diphenylether nicht. Der Naphthylrest im Bromolefin 98 ist also fixiert, und so konnte die Verbindung für eine erste Überprüfung des zu erwartenden Kern-Overhauser-Effektes am später hergestellten Imin 5 dienen.

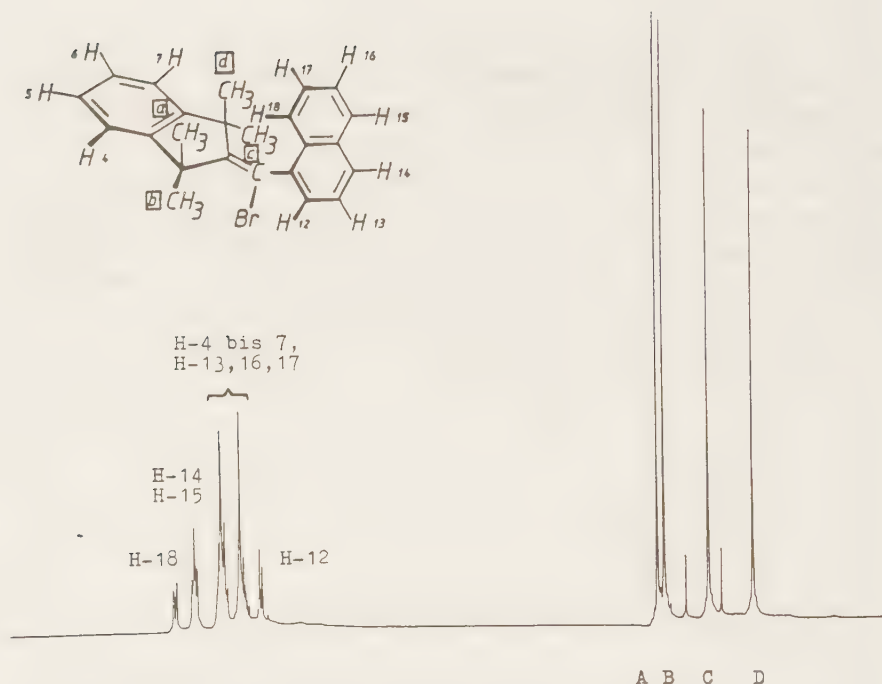
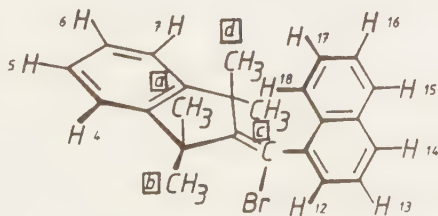


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum des Bromolefins 98 in DCCl_3 (200 MHz)

Es wurden ^1H -NOED-Spektren bei $+29^\circ\text{C}$ in Deuterochloroform aufgenommen (Abbildung 20). Die Analyse der gefundenen Effekte gestaltet sich diesesmal etwas komplizierter, da zwei aromatische Ringsysteme beeinflusst werden können, zum einen der Sechsring des Indanteils und zum anderen der Naphthalin-Substituent. Als erstes muß die Zuordnung der fünf Signalgruppen im Aromatenbereich getroffen werden. Der Vergleich mit α -substituierten Naphthalinen der Literatur ^{81, 82, 124 bis 127}, insbesondere der Vergleich der absoluten Lagen mit 1-Methylnaphthalin erlaubt die sichere Zuordnung des Tieffeld-Dubletts (7.96 ppm) zu H-18 und des Hochfeld-Dubletts (6.85 ppm) zu H-12 (Abb. 19). Das pseudo-Triplett-Signal bei 7.69 ppm, Hochfeld von H-18, stammt von insgesamt zwei Protonen, wegen der Tieffeldlage wahrscheinlich H-15 und H-14; H-15 erscheint also im Vergleich zum

1-Methylnaphthalin um 0,1 ppm zu hohem Feld verschoben, H-14 praktisch unverändert. Die beiden großen Multipletts bei 7.35 ppm und 7.10 ppm werden von den übrigen Naphthyl- und Pentanprotonen verursacht, deren Zuordnung offenbleiben muß. Die größten Kern-Overhauser-Effekte sollten nun die Kerne H-12, H-17 und H-18 zeigen, da sie den Methylgruppen am nächsten kommen (Tabelle 9).

Wie aus Abbildung 20 zu entnehmen ist, zeigt das Signal von H-14/H-15 bei keinem der Experimente einen großen Kern-Overhauser-Effekt. Die Einstrahlung auf Signal A (1.92 ppm) bewirkt alleine bei H-18 einen klaren Effekt, eine Wechselwirkung mit H-12 ist unsicher. Die Bestrahlung von Signal B (1.83 ppm) gibt zwar einen Effekt bei den Arylprotonensignalen, deren Zuordnung war uns jedoch nicht möglich. Mit Signal C (1.28 ppm) zeigt H-12 eine starke Wechselwirkung, während H-18 überhaupt nicht beeinflußt wird. Der Effekt auf das Aromaten-Tieffeldsignal könnte über H-13 entstehen. Die Einstrahlung bei D (0.73 ppm) wirkt sehr stark auf H-18 und unerwartet stark auf H-12. Insgesamt ergibt sich nach Vergleich mit dem Imin 5 die folgende Zuordnung:



Die Methylgruppen a und b stehen also wahrscheinlich in anti-Orientierung zum Naphthylsubstituenten, während c und d relativ dazu syn-Anordnung aufweisen. Außerdem befinden sich die Paare a/d und b/c jeweils auf derselben Seite des Moleküls (1,3-cis-Orientierung).

Tabelle 8: Beobachtete Effekte beim NOED-Experiment am Bromolefin 98

Bestrahltes Signal	Gefundener Effekt bei den Signalen von:			
	H-18	H-15	H-4/H-5/H-6/H-7 H-13/H-16/H-17	H-12
A	stark	---	---	stark
B	---	---	---	stark
C	---	---	stark	---
D	sehr stark	---	---	---

Tabelle 9: Erwartete Effekte beim NOED-Experiment am Bromolefin 98

Methyl- gruppe	Relativer Effekt ^a auf die Signale von:					
	H-18	H-14 H-15	H-13 H-16 H-17	H-4 H-5	H-7 H-6	H-12
a	18	---	1	10	---	1
b	2	---	---	10	---	2
c	1	2	2	---	10	5
d	:=100	2	7	---	10	3

a) Ermittelt durch Ausmessen der relativen Abstände r am Molekülmodell, Berechnung von r^{-6} , Summation und Normierung.

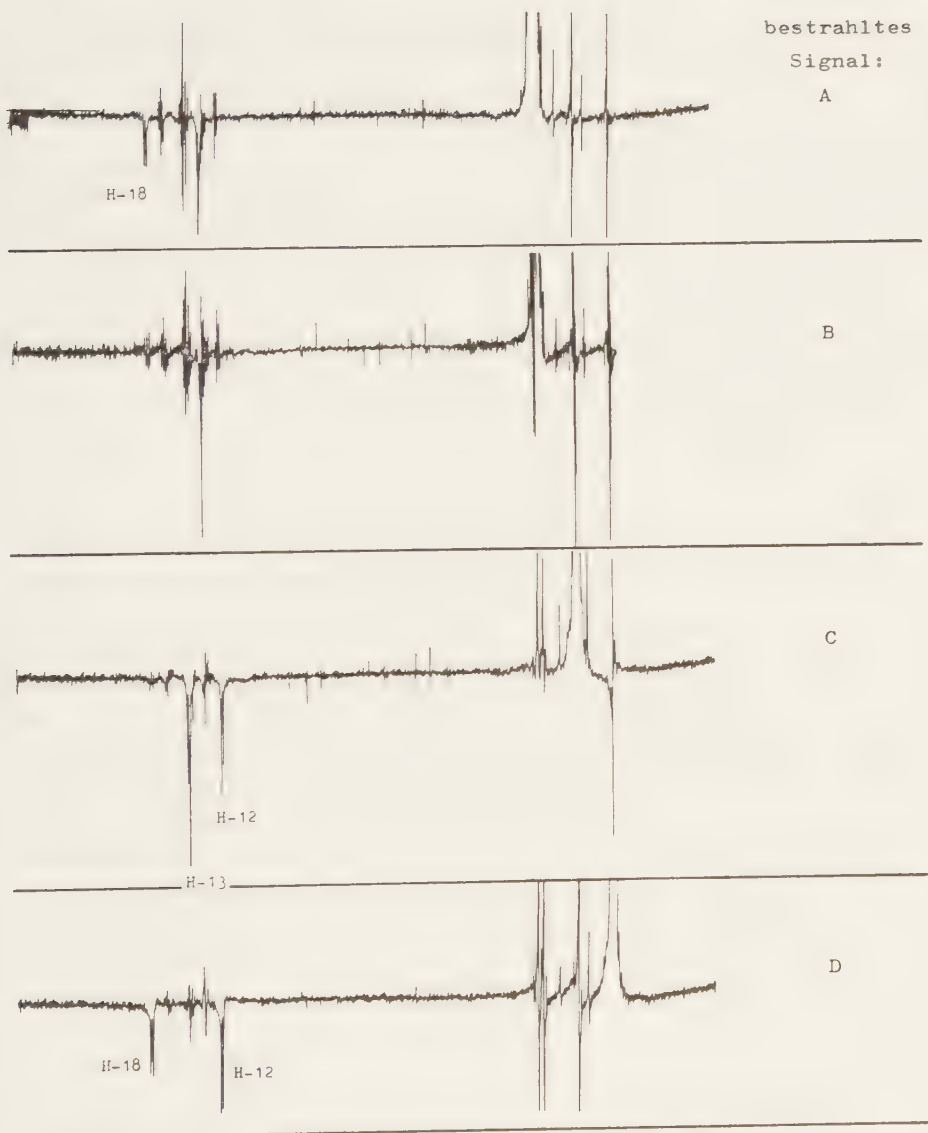
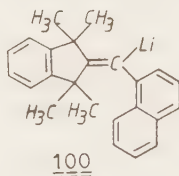


Abbildung 20: ^1H -NMR NOED-Spektren des Bromolefins 28 bei
200 MHz in DCCl_3 ($+29^\circ\text{C}$)

3.1.5 Versuche zur Herstellung der Vinylolithiumverbindung 100

Die Lithiumverbindung 100 hatte sich bereits bei meiner Diplomarbeit als schwierig zugängliches Molekül erwiesen. Besonders die sehr geringe Löslichkeit des Bromolefins 98 war problematisch. Bei neuen Versuchen in Benzol und THF- d_8 ließ sich im 1H -NMR Spektrum zwar sehr schön das Verschwinden der aliphatischen Methylgruppensignale (6 min in Benzol) bei der Umsetzung mit n-Butyllithium verfolgen. Es tauchten dabei aber im gesamten Aliphatenbereich keine neuen Signale auf. Ein Abkühlen der Proben half nicht, lediglich

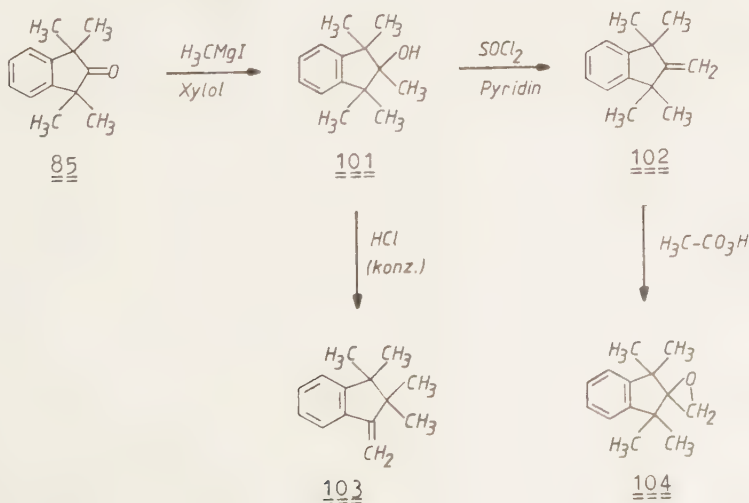


schwache Signale des Olefins 99 kamen allmählich zum Vorschein. Da sich aus den Probenlösungen stets ein sehr feiner Niederschlag abschied, der vielleicht nicht nur aus Lithiumbromid bestand, wurde dieser ebenfalls untersucht. Die Aufnahme in THF- d_8 brachte keinen Aufschluß, auch nach wiederholten Versuchen zeigten die Spektren immer wieder nur Spuren des Olefins 99. Auch ein größerer, präparativer Ansatz in Pentan lieferte als Produkt nur das Olefin 99. Die Umsetzung mit tert.-Butyllithium in Benzol und mit n-Butyllithium in THF- d_8 im NMR-Maßstab bei Raumtemperatur erbrachte beide Male nur geringe Intensitätsabnahmen der Eduktsignale. Versuche zur Carboxylierung lieferten in keinem Fall die erwartete Carbonsäure.

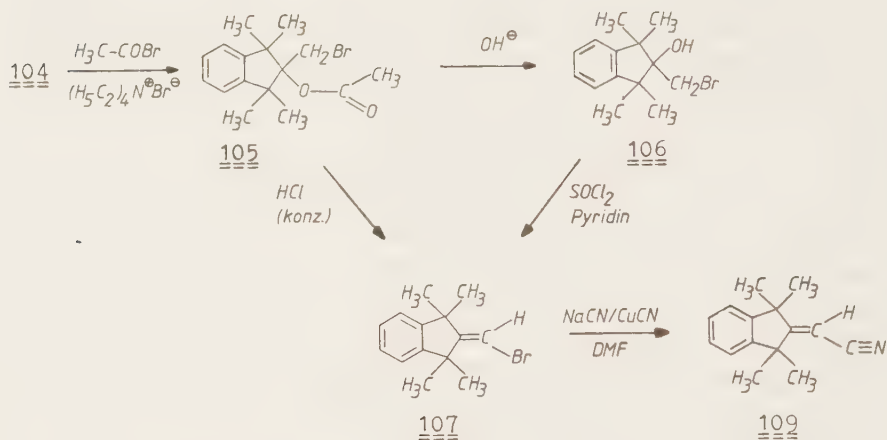
3.2 Indansysteme ohne aromatischen Substituenten an der Doppelbindung

3.2.1 Darstellung der Verbindungen

Ausgehend vom Keton 85 erhält man glatt den Alkohol 101 durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid unter Lösungsmittelwechsel, nämlich Abdestillieren des Ethers unter Zugabe von Xylol, wie schon beim phenylsubstituierten System beschrieben. Wird das Produkt dieser Grignard-Reaktion mit konzentrierter Salzsäure aufgearbeitet, so folgt sofort Wasserabspaltung und teilweise Umlagerung und man erhält als Hauptprodukt das 1-Methylen-2,2,3,3-tetramethylindan 103 neben dem Olefin 102. Die Hydrolyse muß also sehr vorsichtig mit verd. Säure durchgeführt werden. Das gewünschte Olefin 102 entsteht als einziges Produkt bei der Eliminierung des Alkohols 101 mit Thionylchlorid in Pyridin in Ausbeuten um 70 %. Eine andere Möglichkeit bot sich in der Wittig-Reaktion ¹¹¹⁾ des Ketons 85 mit Triphenyl-methylphosphoniumbromid und sec.-Butyllithium als Base in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretrisamid, führte aber nur zu teilweiser Umsetzung. Die Epoxidation des Olefins 102 zum Oxiran 104 gelingt mit Peressigsäure in Ausbeuten um 70 %, solange die Ansatzgröße unter 75 mmol bleibt. Größere Ansätze geben geringere Umsätze, wahrscheinlich weil sich dabei die Reaktionstemperatur nicht mehr so zuverlässig steuern läßt. Eine Umsetzung des Ketons 85 unterhalb -110°C mit einem Carbenoid ^{128 bis 132)} führt nicht zur Bildung des Oxirans 104.

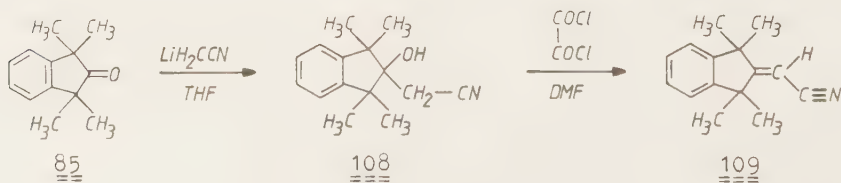


Setzt man bei der Ringöffnung des Oxirans 104 bei Raumtemperatur mit Acetylbromid ¹³³⁾ ein Äquivalent Tetraethylammoniumbromid mit zu, so halbiert sich die Reaktionszeit und die Rohausbeute verdoppelt sich auf rund 90 %. Bei höherer Temperatur bildet sich hierbei das Umlagerungsprodukt 1,1,2,3-Tetramethylinden. Die Verseifung zu dem sehr zersetzlichen Halohydrin 106 und die anschlies-



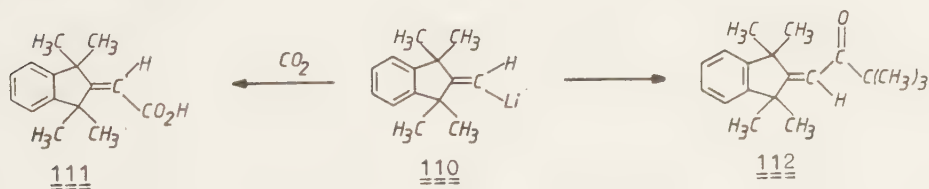
sende Eliminierung zum Bromolefin 107 lassen sich abkürzen. Kocht man den Ester 105 mit konzentrierter Salzsäure in Ethanol, so bildet sich direkt das gewünschte Produkt 107 in 36 % Ausbeute, während es bei dem zweistufigen Weg nur zu 18 % anfällt.

Aus dem Bromolefin 107 läßt sich mit Natriumdicyanocuprat in Dimethylformamid das Nitril 109 herstellen ^{134,135,136}). Eine sehr viel kürzere Synthese führt über die Umsetzung des Ketons 85 mit



mit dem Anion des Acetonitrils 137,138) zum Alkohol 108, der dann mit der Oxalylchlorid-Methode zum Nitril 109 eliminiert wird.

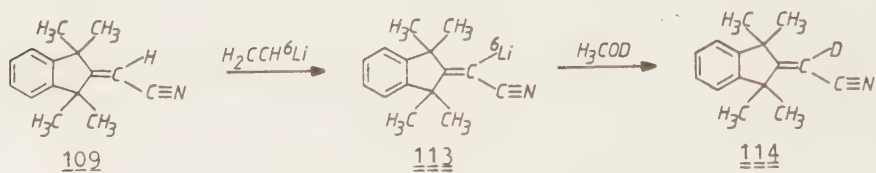
Das Bromolefin 107 bildet mit n-Butyllithium in Hexan oder Benzol bei Raumtemperatur erst nach einigen Tagen die Vinylolithiumverbindung 110. Diese reagiert mit Kohlendioxid zur Säure 111 und mit Pivalinsäureanhydrid zum Keton 112, welches nicht mehr analysenrein erhalten wurde.



Nachdem ich die Vinylolithiumverbindung 110 schon während meiner Diplomarbeit ⁶⁶⁾ im ^1H -NMR Spektrum untersucht hatte, wollte ich an ihr nun Messungen im ^{13}C -NMR-Spektrum ausführen. Um dabei die störenden Signale von Butyllithium, Butylbromid und Hexan zu vermeiden, mußte mir jedoch eine neue Darstellung oder die Isolierung in Substanz gelingen. Mit tert.-Butyllithium in Benzol trat in NMR-Versuchen keine definierte Umsetzung ein. Mit n-Butyllithium in Benzol und Toluol verlief die Reaktion nur sehr langsam, die Eduktsignale waren bei Raumtemperatur erst nach 6 Tagen vollständig verschwunden. Ein größerer Ansatz für ^{13}C -NMR-Proben mit Abziehen der Lösungsmittel und Aufnahme des Rückstandes in THF-d_8 lieferte ein Gemisch mehrerer Verbindungen. Die Signale passen weder zum Edukt 107, noch zum Solvolyseprodukt 102 oder zu einer Lithiumverbindung. Offensichtlich ist letztere zu reaktiv, um längere Manipulationen bei Raumtemperatur unbeschadet zu überstehen. Für weitere Versuche stand kein Ausgangsmaterial mehr zur Verfügung, da die Hauptmenge an Bromolefin 107 zur Cyanoverbindung 109 umgesetzt worden war.

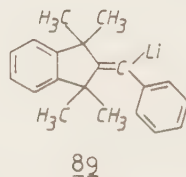
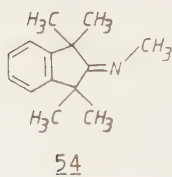
3.2.2 Untersuchung der α -Cyanolithiumverbindung 113

Diese Lithiumverbindung wurde auf einem neuen Weg durch den Wasserstoff-Metallaustausch mit Vinylolithium als Base gewonnen, was wegen der relativ hohen Acidität von Acrylnitrilderivaten ^{19,139}) reibungslos möglich ist. Das Olefin 109 reagiert mit Vinylolithium zur Vinylolithiumverbindung 113, aus dieser entsteht bei der Solvo-



lyse mit Deuteromethanol das Derivat 114. Der große Vorteil dieses Vorgehens besteht in der Bildung von Ethylen, welches aus der Reaktionslösung ausgast, sodaß danach Spektren ohne störende Fremdsignale aufgenommen werden können.

Die α -Cyanolithiumverbindung 113 zeigt in THF, THF- d_8 und Ether als Lösungsmittel bei tiefer Temperatur ^{13}C -NMR-Koaleszenzen der Signalgruppen C-1/C-3, C-8/C-9 und CH_3 -1/ CH_3 -3. In Ether scheint die Isomerisierung etwas verlangsamt zu sein (Abbildung 18, Tabelle 22). Die Signallpaare C-4/C-7, C-8/C-9 und C-5/C-6 weisen bis hinunter zu $-90^\circ C$ lediglich Verbreiterungen auf (Abbildung 21). Auch in dieser Verbindung findet sich wieder die schon bei 89 gefundene Verbreiterung der Methylgruppensignale auch ohne Koaleszenz ($\nu_{1/2}$ ca. 26 Hz). Zusätzlich zeigt auch C-11 eine Zunahme der Halbwertsbreite auf etwa 6 Hz, das Dreifache der Breite anderer Signale. Das Ergeb-



$$\Delta G_{298}^{\ddagger} = 22.37 (\pm 0.31) \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{298}^{\ddagger} = 13.72 (\pm 0.10) \text{ kcal/mol}$$

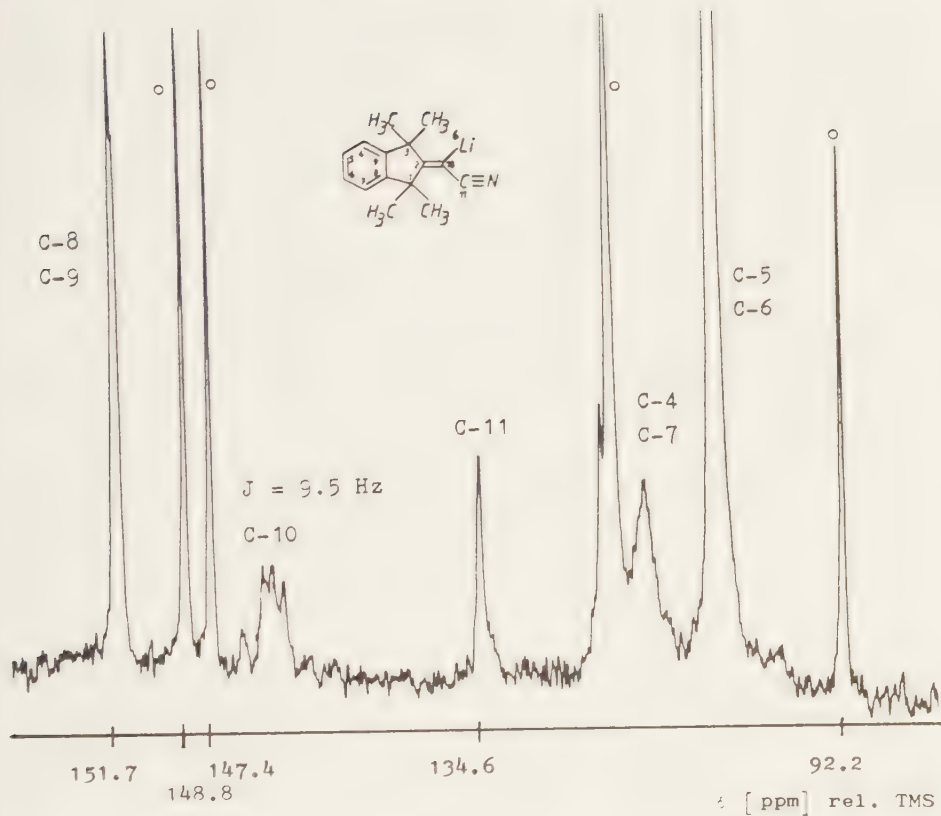


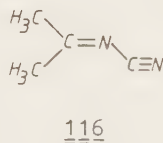
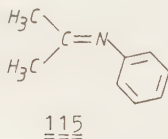
Abbildung 21: Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum der ^6Li -markierten Verbindung 113 in Tetrahydrofuran (-98°C);
o = Hydrolyseprodukt Olefin 109

nis der Linienformanalyse ^{52,53,54}) findet sich in Tabelle 10 und 22 zusammengefaßt (vgl. Abb. 18). Der kleine Wert der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{298}^\ddagger$ von $10.41 (\pm 0.16)$ kcal/mol läßt sich mit denen des verwandten Imins 54 und der Vinyl lithiumverbindung 89 vergleichen. Die Abnahme von $\Delta G^\ddagger$ um 3.3 kcal/mol im Vergleich zur

Tabelle 10: Aktivierungsparameter zur Diasterotopomerisierung der Vinylolithiumverbindung 113

log A	12.52 ± 0.38
E_a [kcal/mol]	10.06 ± 0.37
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	9.65 ± 0.37
$\Delta S^\ddagger$ [cal/mol·K]	-2.5 ± 1.8
$\Delta G_{298}^\ddagger$ [kcal/mol]	10.41 ± 0.16

Phenylverbindung ist teilweise durch die weniger stark negative Aktivierungsentropie von 112 bedingt. Die elektronischen Einflüsse der Cyano- und Phenyl-Substituenten auf die E/Z-Topomerisierung sind ähnlich, wie ein Vergleich der beiden literaturbekannten Imine 115¹³⁸⁾ und 116¹⁴⁰⁾ belegt, die zu den entsprechenden Vinylanionen isoelektronisch sind und so als Modelle dienen können.

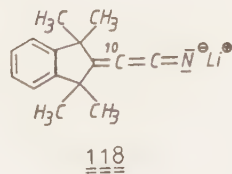
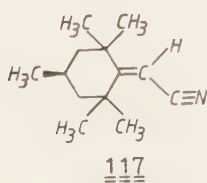


$$\Delta G_{399}^\ddagger = 20.3 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{358}^\ddagger = 18.9 \text{ kcal/mol}$$

Die sehr kleine Aktivierungsentropie von 112 weist auf eine fast unveränderte Solvatation im Übergangszustand hin. Bei aryl-substituierten Vinylolithiumverbindungen findet man dagegen $\Delta S^\ddagger$ -Werte zwischen -20 cal/mol·K und -36 cal/mol·K (Tabelle 7), was für eine Umordnung der Solvathülle bei der Topomerisierung spricht.

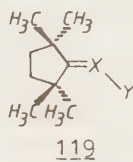
Die Abwesenheit von Elektrophilen oder reversibel addierbaren Nukleophilen läßt den Schluß zu, daß wir hier wirklich die Topomerisierung der gewinkelten Lithiumverbindung 113 gemessen haben. Unsere Modellverbindung 112 erfüllt auch die Walborsky'schen Kriterien der sterischen Hinderung und des Fehlens von Allylprotonen.¹³⁷⁾ Ein spektroskopisch wichtiger Vorteil von 112 gegenüber dem Anion aus 117 besteht darin, daß die gefundene Aufspaltung der Methylgruppensignale nicht durch die axial/äquatorial-Beziehung der Sesselform vorgetäuscht werden kann.

Der Aggregationsgrad von 113 in Lösung wurde wieder über die ^{13}C , ^6Li -Kopplung untersucht (Abbildung 21). Bei -98°C tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Aufspaltung des C-10-Signals zum schlecht getrennten 1:1:1-Triplett mit $J = 9.5 (\pm 0.6)$ Hz auf, der C, Li-Kopplung mit nur einem ^6Li -Kern entsprechend. Die Verbindung liegt also wahrscheinlich monomer vor. Die vier sehr raumerfüllenden Methylgruppen schirmen wohl das Lithium-Atom hier, wie auch in Verbindung 89, so stark ab, daß keine Bildung von Dimeren oder höheren Aggregaten mehr möglich ist, wie man sie sonst bei Organolithiumverbindungen stets findet. Die Kopplung zwischen C-10 und ^6Li schließt zudem eine ebenfalls denkbare, lineare Allenstruktur 118 der Verbindung aus und bestätigt damit die ab-initio-Rechnungen von P. Caramella und N. Houk²⁰⁾, die für das 1-Cyanovinyl-Anion eine gewinkelte Struktur als die stabilere vorhersagten.



3.3 Synthesen von Cyclopentan-Systemen

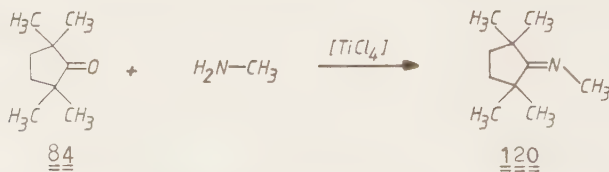
Um den Einfluß eines vermehrten sterischen Drucks auf die Isomerisierung an einer Doppelbindung näher zu untersuchen, wollten wir Tetramethyl-cyclopentyliden-Verbindungen 119 als weitere Vergleichsverbindungen verwenden. Hier sollte die Vergrößerung des Bindungsabstandes zwischen C-3 und C-4 auf ca. 154 pm (im Vergleich



zu ca. 140 pm bei den analogen Indanverbindungen) eine energetische Destabilisierung des Grundzustands verursachen. Die Substituentenhäufung ließ allerdings auch hier synthetische Schwierigkeiten erwarten.

3.3.1 Darstellung des Imins 120

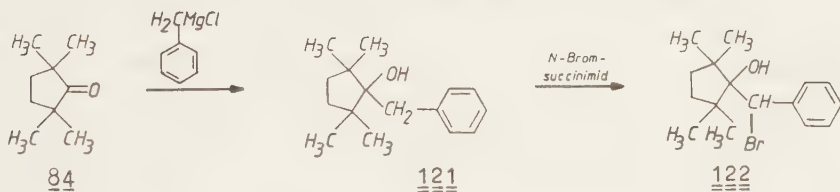
Nach Weingarten et al. ^{40,69)} wurde 1,1,5,5-Tetramethylcyclopentanon 84 mit Methylamin unter Titan-tetrachlorid-Katalyse umgesetzt. Es konnte eine kleine Menge des Imins 120 isoliert werden, diese



ließ sich aufgrund der hohen Flüchtigkeit aber nicht in analytisch reiner Form gewinnen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur zwei Methyl-Signale mit 0.2 ppm Abstand, also noch keine Koaleszenz. Temperaturabhängige NMR-Spektren wurden von diesem Rohprodukt nicht aufgenommen.

3.3.2 Versuch zur Herstellung eines Bromolefins

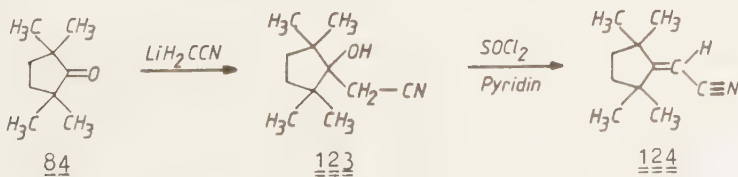
Diese Synthese sollte analog zum bereits bekannten Indansystem erfolgen (vgl. S.54). Die Umsetzung des Ketons 84 mit Benzylmagnesiumchlorid zum Alkohol 121 verlief jedoch in Ether, Tetrahydrofuran, Toluol oder Xylol unter Rückfluß nie vollständig.



Die dadurch notwendige, langwierige Reinigung durch Säulenchromatographie über Kieselgel eignete sich nur für kleinere Substanzmengen. Die anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid hatte sich bei der Naphthyl-substituierten Indanverbindung 98 als Nadelöhr erwiesen und zeigte sich bei der Cyclopentanverbindung als unüberwindbare Hürde. Es wurde nur mehr stark verunreinigtes Halohydrin 122 erhalten.

3.3.3 Darstellung des Cyano-substituierten Olefins 124

In Analogie zum entsprechenden Indan gelang die Herstellung durch Umsetzung des Ketons 84 mit Acetonitril und n-Butyllithium ¹³⁸⁾. Der Alkohol 123 (Rohausbeute 79 %) ließ sich jedoch mit Oxalylchlorid in Dimethylformamid nicht vollständig zum Olefin 124 dehydratisieren. Hier half erst die alte Methodik mit Thionylchlorid in Pyridin. Obwohl die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren saubere Substanz anzeigten, lagen die Analysenwerte des Olefins 124 relativ schlecht.



3.4 Zur Struktur von Vinylolithium (125) in Lösung

Nachdem eine Röntgenstrukturanalyse der kristallinen Verbindung bis heute nicht vorliegt, wollten wir den Aggregationsgrad in Lösung durch ^6Li -Markierung im ^{13}C -NMR untersuchen.

Die beste Methode zur Darstellung von Vinylolithium 125 besteht in der Freisetzung aus Tetravinylzinn mit n-Butyllithium nach D. Seyferth et al. ¹⁴¹⁻¹⁴³). Zur Herstellung von $[\text{}^6\text{Li}]$ -Vinylolithium 125 wurde erst durch Umsetzung von n-Butylchlorid mit ^6Li -Metall in Pentan das $[\text{}^6\text{Li}]$ -Butyllithium hergestellt ¹²⁾. Die Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit Zinntetrachlorid ¹⁴²⁾ lieferte das Tetravinylzinn. Aus diesem lassen sich zwei Äquivalente $[\text{}^6\text{Li}]$ -Vinylolithium 125 bei Raumtemperatur in Pentan durch Zutropfen des $[\text{}^6\text{Li}]$ -Butyllithiums als farbloser Festkörper freisetzen ¹⁴³⁾. Dabei spart das Arbeiten in einem Drittel der in der Literatur angegebenen Lösungsmittelmengen ein langwieriges Einengen.

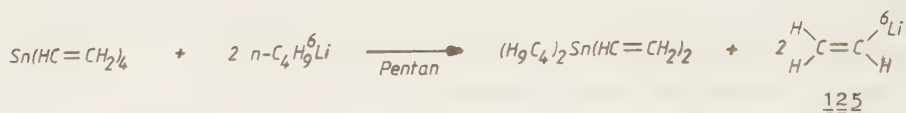


Tabelle 11: Flächenverhältnis der C-1-Signale in den Tieftemperaturspektren des $[\text{}^6\text{Li}]$ -Vinylolithiums

Temp. [°C]	Tieffeld-Signal	Hochfeld-Signal
-40.5	31	69
-54.4	19	81
-69.9	25	75
-69.9	23	77
-90.4	21	79
-90.4	27	73
-113.0	26	74

Relativer Fehler der Integrale ca. 5 %

Eine Serie von Tieftemperatur-Spektren in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zeigte bis hinunter zu -113°C keine $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung, aus der sich der Aggregationsgrad direkt hätte ableiten lassen. Neben dem Signal für C-1 bei $\delta = 184$ ppm tritt ab -40°C jedoch ein bisher noch nirgends erwähntes, weniger intensives Nachbarsignal bei $\delta = 187$ ppm auf. Die Integration durch Wägung der kopierten Signalflächen ergab ein über den gesamten erfaßten Temperaturbereich konstantes Verhältnis von 3 : 1 (Hochfeld : Tieffeld), vgl. Tabelle 11. Man könnte daraus auf ein Vorliegen von zwei unterschiedlichen Aggregationsformen schließen; die Art der Aggregate bleibt jedoch unbekannt, da beide Signale strukturlos bleiben (Abbildung 22).

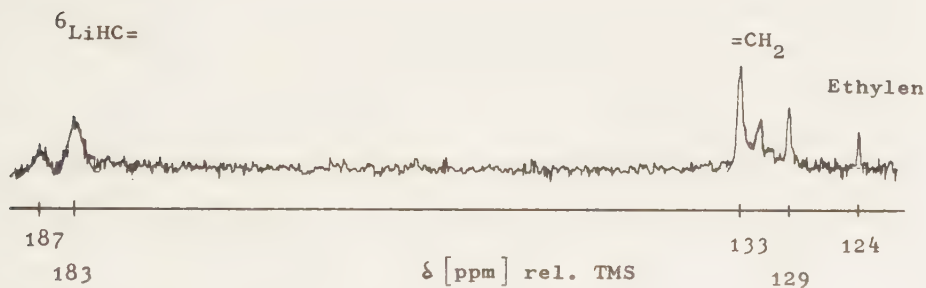
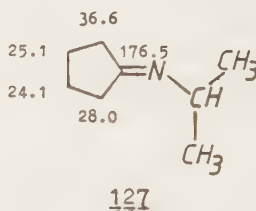
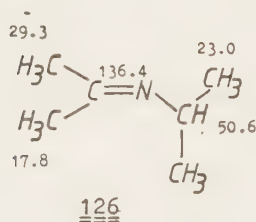


Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[^6\text{Li}]$ -Vinyl lithium in Tetrahydrofuran bei -90.4°C

4. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren

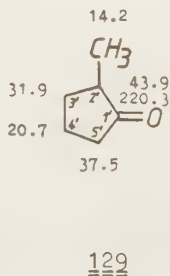
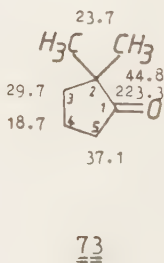
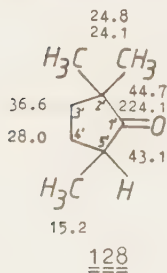
4.1 N-(Cyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamine

Die ^{13}C -Daten dieser Schiff-Basen und die Signalzuordnungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Die Zuordnung der Aromatensignale in der Folge ipso-, ortho-, meta- und para-C-Atom (C-1, C-2/C-6, C-3/C-5, C-4) von Tieffeld zu Hochfeld ist durch die Signalintensitäten (1:2:2:1), die Kopplungsmuster und Vergleiche mit substituierten Benzolderivaten eindeutig klar. Für die Signale des Cyclopentanringes und der Methylgruppen kann man davon ausgehen, daß der Phenylrest (Z)-ständige α -C-Atome zu hohem Feld verschiebt, wie z.B. in den bekannten Iminen ^{144,145} 126 und 127, oder den analogen Tosylhydrazonen ¹⁴⁶ und Oximen ¹⁴⁷. Den Einfluß auf β -C-Atome nehmen wir gleichsinnig, aber kleiner an. Damit ist die Zuordnung der



Imine 23 und 24 möglich (Abbildung 23), und auch die Signale des unsymmetrischen Azomethins 39 lassen sich logisch herleiten.

Die trimethylierte Verbindung 40 kann durch Vergleich mit dem bekannten ¹⁴⁸ Keton 128 sofort eindeutig zugeordnet werden. Dabei fällt auf, daß der Phenyl-Substituent in 40 keinen besonderen Effekt auf die relativen chemischen Verschiebungen der C-Atome des Fünfrings ausübt, er verschiebt ohne Ausnahme alle Signale um



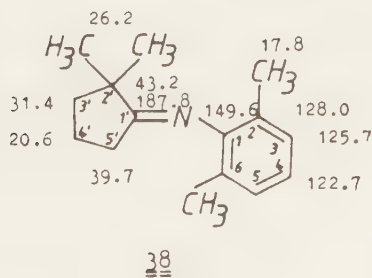
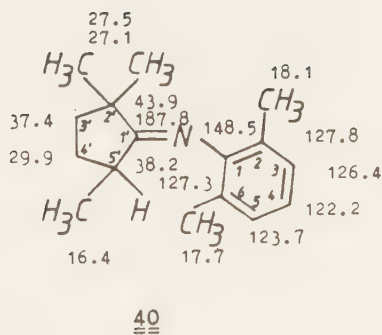
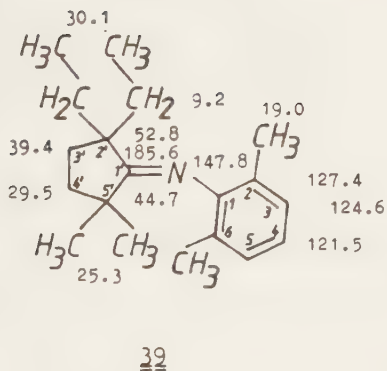
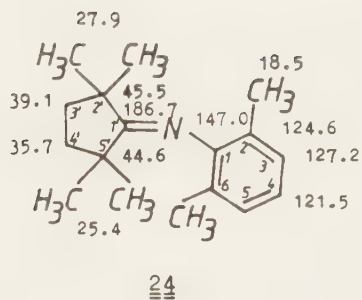
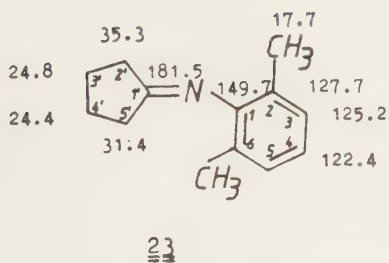


Abbildung 23: 2,6-Dimethylbenzol-Schiff-Basen und ihre chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum

einige ppm zur Tieffeldseite. Eine absolute Zuordnung der beiden Methylgruppensignale am C-2 des Ketons 128 ist in der Literatur ¹⁴⁸⁾ nicht getroffen und ich möchte sie auch für das Imin 40 offenlassen, obwohl das Signal bei hohem Feld sehr wahrscheinlich von der 2,5-cis-orientierten Methylgruppe am C-2' stammt.

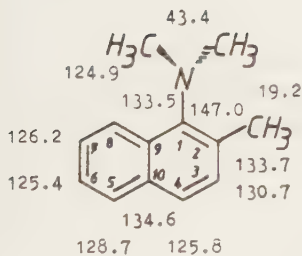
Für die Zuordnung des Imins 38 (Abbildung 23) konnte ich auf das Spektrum des von mir isomerenrein dargestellten Ketons 73 zurückgreifen, dessen Signallagen durch Vergleich mit dem 2-Methylcyclopentanon 129 ¹⁴⁸⁾ gesichert sind. Das Signal von C-5' bei tiefstem Feld ist im Vergleich zu den beiden Ketonen 73 und 129 um +2.6 ppm verschoben, C-4' bleibt praktisch unverändert durch die gegenläufigen Effekte der Methylgruppen und des N-Phenylsubstituenten und C-3' ist ebenfalls kaum nennenswert verschoben.

Im Diazoniumsalz 31 weist das para-C-Atom die für diesen Verbindungstyp erwartete starke Hochfeldverschiebung von -22 ppm auf ¹⁴⁹⁾ (Tabelle 12) und erscheint bei 99.6 ppm.

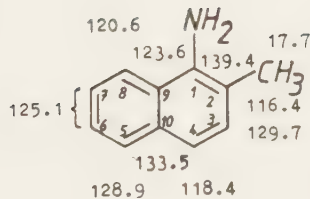
4.2 Schiffbasen mit 2-Methylnaphthalin als Substituenten

Die Zusammenfassung der ¹³C-Daten dieser Verbindungsreihe findet sich in Tabelle 13 und Abbildung 24. Schwierigkeiten bereitet hier die eindeutige Identifizierung der Aromatensignale, denn als Vergleichsverbindungen kommen mehrere substituierte Naphthaline in Frage. Das wegen der ähnlichen sterischen Belastung erst verwendete N,N-Dimethylnaphthalin ¹⁵⁰⁾ 63 (Abbildung 24) führt jedoch zu widersprüchlichen Zuordnungen, die weder zu den Kopplungsmustern noch zu den erwarteten relativen chemischen Verschiebungen passen. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung brachte das 1-Amino-2-methylnaphthalin ¹⁵⁰⁾ 130 (Abbildung 24), bei dem in Deuteriochloroform als Lösungsmittel die Signale von C-6 und C-7 zusammenfallen.

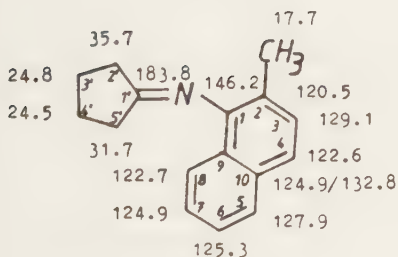
Die Signale der aliphatischen C-Atome lassen sich für das unmethylierte Imin 53 und für die 2,2-Dimethylverbindung 54 analog zu den 2,6-Dimethylbenzol-Schiffbasen zuordnen. Bei der vierfach methylierten Verbindung 5 können die vier verschiedenen Methylgruppensignale wie im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. S. 43) zugewiesen werden. In der mit Deuteriomethylgruppen markierten Schiffbase 55 zeigen die Methylgruppensignale keine besondere Isotopenverschiebung im



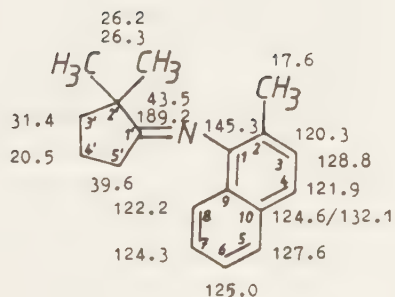
63



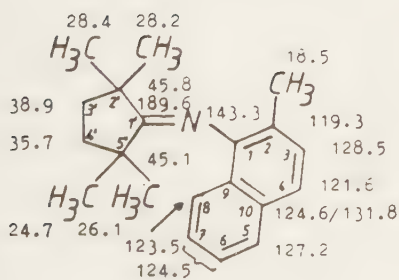
130



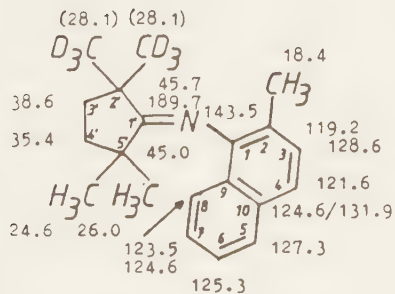
53



54



5



55

Abbildung 24: 2-Methyl-1-naphthyl-Schiffbasen und ihre chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum

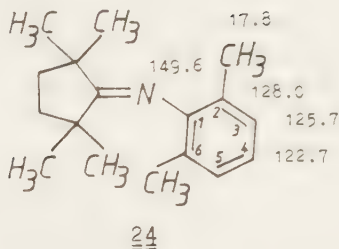
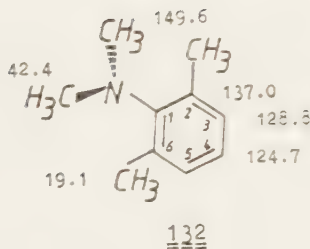
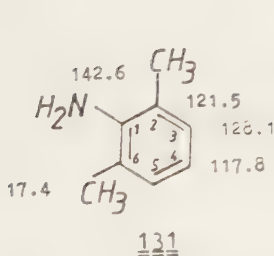
Vergleich mit dem unmarkierten Imin 5, das Tieffeld-Signal bei 28.1 ppm ist jedoch nicht mehr in zwei Singulettis aufgelöst.

Das Signal des C-8-Atoms im Naphthylsubstituenten, das dem Cyclopentanring am nächsten kommt, weist in allen Vertretern der homologen Reihe (53, 54, 55, 5) eine Tieffeldverschiebung von knapp +3 ppm im Vergleich zum Ausgangsamin 130 auf (Abbildung 24).

Der Vergleich der δ -Werte der Signale von C-2 und C-4 in den Iminen mit Naphthylsubstituenten (Abbildung 24) zeigt eine etwa konstante Lage bei ca. 120 ppm und 122 ppm. Relativ zum einfachen 1-Amino-2-methylnaphthalin 130 findet also eine Verschiebung zu tiefem Feld von knapp 4 ppm statt, d.h. die Elektronendichte hat abgenommen. Verglichen mit dem N,N-Dimethyl-naphthalin 63, in dem die sterische Wechselwirkung die Donorfunktion des Stickstoffes erschwert und dessen Verschiebungen denen des 1-Methylnaphthalins 143 entsprechen (Abbildung 27), findet man eine Hochfeldverschiebung von etwa -4 ppm. Die Iminofunktion ist also ein schwächerer Donor als die Aminogruppe, aber stärker als die Methylgruppe. Dies muß durch die Wechselwirkung des Aryl- π -Systems mit dem freien Elektronenpaar am N-Atom hervorgerufen sein, die in einer Konformation mit senkrechter Orientierung der beiden Ringebenen in den Molekülen möglich wird. Die Substituenten am Fünfring haben nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Signallagen des Naphthylsystems, ein zusätzlicher Beleg der verdrehten Konformation.

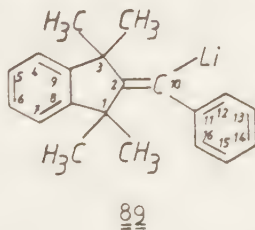
Beim 2,6-Dimethyl-benzolimin 24 findet sich genau der gleiche Effekt. Der Vergleich mit 2,6-Dimethylanilin 131 und 2,6,N,N-Tetramethylanilin 132 ¹⁵¹⁾ zeigt, daß auch hier die Signale von C-2/C-6 und von C-5 fast genau in der Mitte zwischen denen der sterisch ungehinderten und der gehinderten Verbindung liegen.

Die orthogonale Konformation allein kann die Änderungen der chemischen Verschiebungen nicht verursachen, denn im Bromolefin 98 (Abbildung 27), also ohne das freie Elektronenpaar, findet man auch keine zusätzlichen Verschiebungseffekte im Vergleich mit den 1-substituierten 143 und 144 (Abbildung 27). Also kann in den Iminen 5, 53, 54, und 55 nur die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N-Atom mit dem Aromaten- π -System als Ursache der Verschiebungsänderungen in Frage kommen.



4.3 Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale im Indangerüst

Bei einer früheren Untersuchung ⁹⁾ der Lithiumverbindung 89 hatte E. Lattke zur Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale das 1,2-di-tert.-Butylbenzol 133 (Abbildung 25) zum Modell genommen. Die Lage der ^{13}C -Signale cis und trans relativ zum Phenylsubstituenten konnte



damals nur unter Vorbehalt zugewiesen werden und auch die Unterscheidung von C-2 und C-11 war schwierig.

Die Kerne C-4/C-7 und C-5/C-6 können jetzt aufgrund von neuen Literaturdaten aus den CH-gekoppelten Spektren (gated decoupling = alternierend gepulste Doppelresonanz ¹⁵²⁾) identifiziert werden.

Mehrere Arbeitskreise untersuchten nämlich Anfang der siebziger Jahre den Einfluß kleiner annellierter Ringe auf die Lage der ^{13}C -Signale im Benzolring (sog. Mills-Nixon Effekt). In der Reihe vom Benzocyclopropen $^{153,154)}$ 134, über Benzocyclobuten $^{154,155,156)}$ 135 und Indan $^{157)}$ 136 zum Tetralin $^{153,157)}$ 137 ergaben sich die in Abbildung 25 zusammengefaßten Zuordnungen. Die relative Lage der α - und β -C-Atomsignale hängt dabei stark von der Ringspannung ab. Ausgehend vom Benzocyclopropen 134 mit den α -C-Atom-Signalen im Hochfeld und den β -C-Atom-Signalen Tieffeld, kehrt sich die gegenseitige Lage mit abnehmender Ringspannung bis zum Tetralin um. Das Indansystem 138 befindet sich gerade an der Grenze dieses Umkehrbereiches und beide Signalgruppen liegen hier innerhalb von zwei bis drei ppm voneinander. H. Günther und Mitarbeiter fanden, daß im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum die den CH_2 -Gruppen nächstehenden Atome C-4 und C-7 ein Dublett-Multiplett- (dm) und die weiter entfernten Atome C-5 und C-6 ein Dublett-Dublett-Aufspaltungsmuster (dd) zeigen $^{154)}$. Die Computer-Simulation des AA'BB'X-Spin-systems zeigte, daß als Vorbedingung für eine sichere Unterscheidung der Multipletts die Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum min-

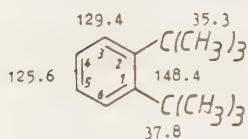
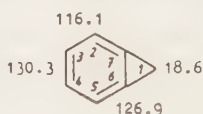
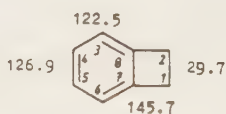
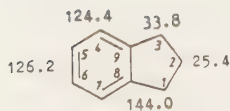
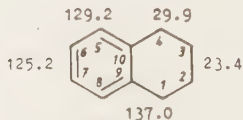
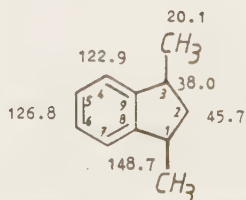
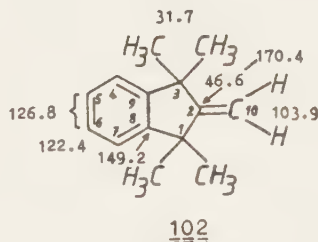
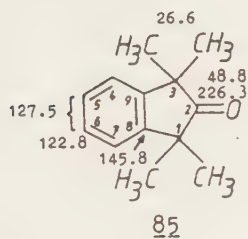
133134135136137138

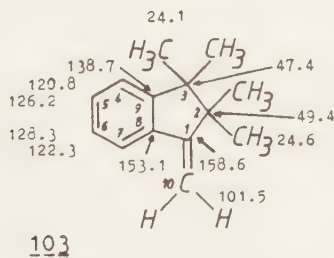
Abbildung 25: Vergleichsmoleküle für die ^{13}C -Zuordnung des Indan-Teilsystems

destens 10 Hz auseinander liegen sollten. Darüberhinaus konnte ich noch das von Adcock et al.¹⁵⁷⁾ untersuchte 1,3-Dimethylindan 138 zum Vergleich mit heranziehen.



Mit diesen Grundlagen läßt sich die Zuordnung für das Keton 85 und das 2-Methylen-Derivat 102 treffen. Bei der letztgenannten Verbindung zeigt das gekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum sehr schön ein (dd)-Kopplungsmuster der Tieffeldsignale, diese müssen also von C-5 und C-6 stammen, die beiden Signale bei höherem Feld zeigen eine (dt)-Aufspaltung, gehören also zu C-4/C-7.

Das zu 102 isomere 1-Methylen-2,2,3,3-tetramethylindan 103 lieferte erste Anhaltspunkte für die cis/trans-Zuordnung der Indan-Gerüstatome. Das Signal bei tiefstem Feld muß, wie in vergleichba-

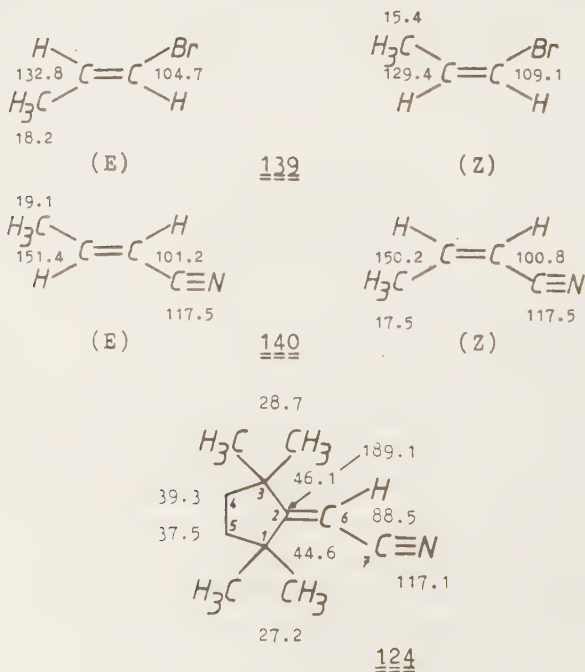


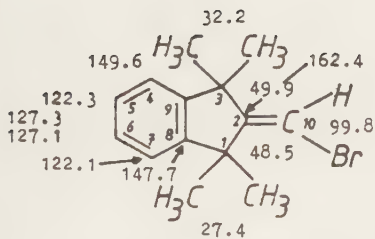
ren Styrolen, von C-8 stammen, C-5 und C-6 liegen bei 127 ppm und auch C-4 und C-7 bleiben im Vergleich mit 102 praktisch unverändert, während C-9 zu hohem Feld verschoben wird. Die Signale von C-2 und C-3 und ihrer Methylsubstituenten lassen sich nur vorläufig in der angegebenen Weise zuordnen.

4.4 Unsymmetrisch substituierte Indane

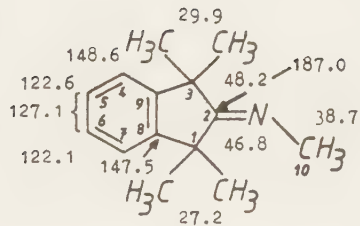
Bei den unsymmetrisch substituierten Indanen 107, 54, 109, 113 und 108 (Abbildung 26) dienten wieder die Kopplungsmuster zur Unterscheidung von C-5/C-6 und C-4/C-7. Hier zeigte sich bei den Molekülen mit Cyanosubstituenten eindeutig eine Umkehr der Signal-lagen, C-4/C-7 erscheinen bei tieferem Feld als C-5/C-6.

Die Identifizierung der Signalpaare in cis- und trans-Orientierung an der Doppelbindung ergibt sich durch Vergleich mit den bekannten olefinischen Isomerenpaaren (E)-139 und (Z)-139¹⁴⁴, sowie (E)-140 und (Z)-140¹⁴⁴. Bei diesen verursacht der Heterosubstituent jeweils eine Hochfeld-Verschiebung der cis-Methylgruppe. Derselbe Effekt findet sich auch in dem von uns hergestellten, verwandten 124. In den Verbindungen 109 und 113 sind die Signale der Kernpaare C-4/C-7 und C-5/C-6 nicht mehr aufgelöst, und in der Lithiumverbindung 113 treten bis -70°C noch keine Verschiebungsunterschiede der Signale C-8/C-9 des aromatischen Rings auf. Das Signal für C-2 kommt mit ca. 188 ppm bei allen vier Systemen extrem

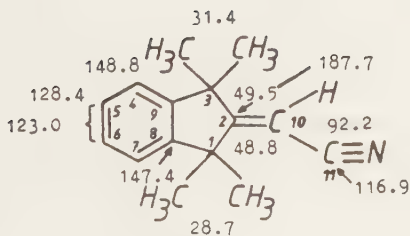




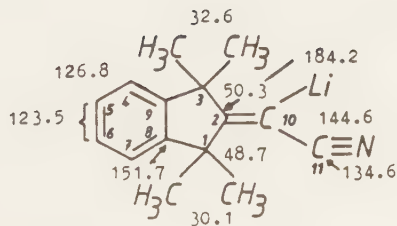
107



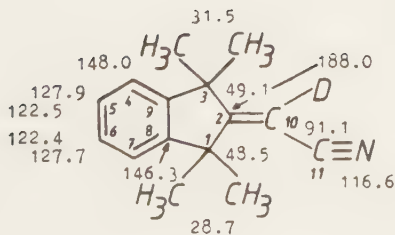
54



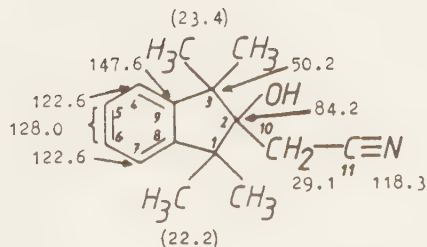
109



113



114



108

Abbildung 26: Indan-Systeme mit unsymmetrischer Substituenten-anordnung und ihre chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum

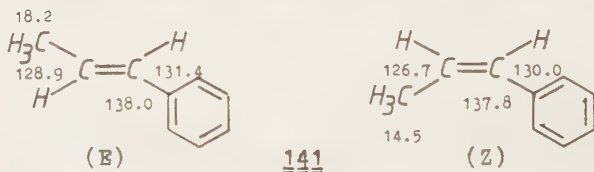
weit im Tieffeldbereich. In der Lithiumverbindung 113 erfährt C-10 im Vergleich zum Ausgangsolefin 109 eine sehr starke Tieffeld-Verschiebung von +52 ppm, und auch C-11 wandert um +18 ppm in dieselbe Richtung. Das Signal des eigentlich näher benachbarten C-2 dagegen verschiebt sich lediglich um -2 ppm zur Hochfeldseite.

Im Alkohol 108 erscheint das Cyanogruppensignal C-11 fast mit derselben chemischen Verschiebung wie im Olefin 109. Die Absorption von C-2 liegt wie erwartet sehr viel weiter bei hohem Feld. Lediglich die Methylgruppensignale zeigen in dieser Verbindung eine schwache cis-/trans-Aufspaltung von 1.2 ppm, eine Zuordnung muß hier offenbleiben.

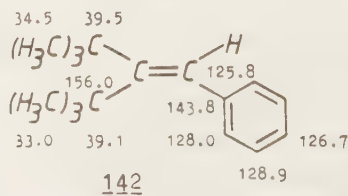
Das Indanon-methyl-imin 54 zeigt insgesamt etwas schwächere Aufspaltungen bei den Signalen der cis-/trans-Kernpaare (Abbildung 26) als die bisher beschriebenen Olefine, die sekundären C-Atome des Aromatenteils lassen sich wieder über die Kopplungsmuster zuordnen.

4.5 Indane mit aromatischen Substituenten

Bei den Molekülen mit aromatischen Substituenten an der Doppelbindung (Abbildung 27) läßt sich das einfache Olefin 90 durch Vergleich mit bekannten Verbindungen zuordnen. In den isomeren Methylstyrolen (E)-141 und (Z)-141¹⁴⁴⁾ bewirkt der Phenylsubstituent eine Hochfeldverschiebung der cis-Methylgruppe. Also können



in 90 die Signale für C-1 und die Methylsubstituenten daran im Hochfeld relativ zu C-3 zugewiesen werden. Die Zuordnung der Signale des Phenylsubstituenten folgt dem Beispiel des ebenfalls sterisch stark belasteten Olefins 142⁹⁾.



Die nächsten beiden Moleküle mit Brom und Phenyl- bzw. Naphthyl-substituenten haben nun an der Doppelbindung zwei Substituenten, die beide Hochfeldverschiebungen verursachen. Das Brom-phenyl-System 88 läßt sich durch Vergleiche mit dem bromfreien Olefin 90, dem einfachen Bromolefin 107, den einfachen (E)- und (Z)-1-Brompropenen 139 ¹⁴⁴) und den (E)- und (Z)-1-Phenylpropenen 141 ¹⁴⁴) zuordnen. In den letztgenannten Isomerenpaaren verursacht das Brom in cis-Stellung zur Methylgruppe eine Hochfeldverschiebung von -2.8 ppm, während der cis-Phenylrest einen etwas größeren Effekt von -3.9 ppm ausübt. Auf dieser Grundlage kann man die cis-/trans-Zuordnung für das Bromolefin 107 wie in Abbildung 26 treffen. Die Hochfeld-Signale jedes auftretenden Paares werden den Atomen C-3, C-9, C-4, C-5 und CH₃-3 auf der Bromseite zugeordnet. Die Aufspaltung zu den äquivalenten Tieffeld-Signalen ist jedoch relativ klein, sodaß diese Zuordnung nur als vorläufig angesehen werden sollte. Die Abfolge der Signalgruppen im Indanteil konnte im Bromolefin 88 wieder durch ein gekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum ermittelt werden. Die Signale von C-5/C-6 liegen bei tieferem Feld als die von C-4/C-7, wie bereits beim Imin 54 und beim einfachen symmetrischen Olefin 102 besprochen.

Für das Brom- und Phenyl-substituierte Molekül 88 erkennt man nun auf einen Blick (Abbildung 27) die Kerne auf der Seite des Phenylrestes durch ihre absoluten Lagen im Vergleich mit denen der cis-ständigen C-Atome im Olefin 90. Die jeweils benachbarten Signale müssen dann von C-Atomen auf der Bromseite des Moleküls stammen, hier findet man durchweg eine Verschiebung zu hohem Feld.

In der Phenyllithium-Verbindung 89 läßt sich durch Vergleich mit den homologen Cyanoverbindungen 109 und 113 die alte Zuordnung ⁹⁾ von C-2 und C-11 korrigieren. Nachdem C-2 in den Molekülen mit Cyano-Substituenten seine Lage in der Lithiumverbindung 113 nur unwesentlich verändert (Abb. 26 und 28), erscheint es angebracht, auch in der Phenylverbindung 89 das Signal bei 162.5 ppm dem Kern C-2 zuzuordnen, sodaß dann C-11 bei 146.9 ppm liegen muß.

Im Naphthyl-substituierten Bromolefin 98 zeigen die Kernpaare C-1/C-3 und C-5/C-6 gar keine Signalaufspaltung mehr. Das Signal von C-4 liegt wahrscheinlich Hochfeld von C-7. Die Methylgruppen kommen als drei Signale im Verhältnis 1 : 1 : 2, die beiden weniger intensiven Signale bei tiefem Feld stammen hier vermutlich von den Methylgruppen auf der Seite des Naphthyl-Substituenten.

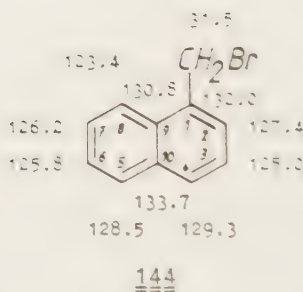
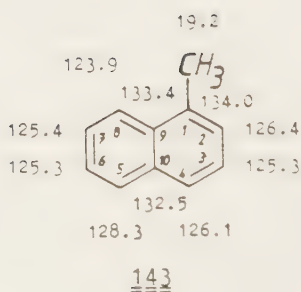
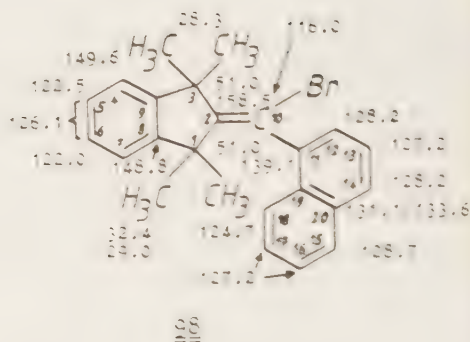
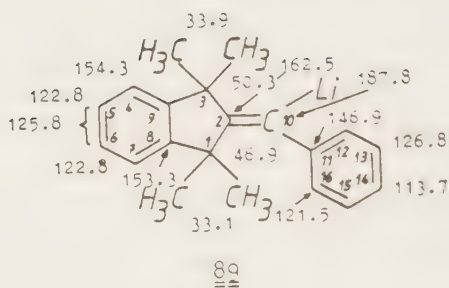
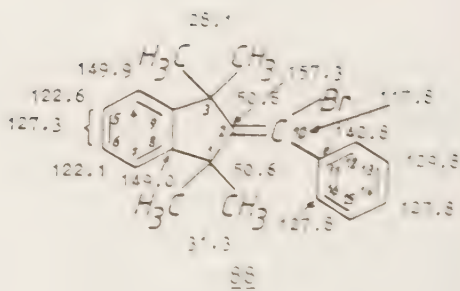


Abbildung 27: Indan-Systeme mit aromatischem Substituenten und ihre chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR

Diese Zuordnung wird wieder durch den Vergleich der Signallagen mit der analogen phenylsubstituierten Verbindung 88 bestärkt.

Bei der Zuordnung der Signale des Naphthylteiles dient zum einen die Schiff-Base 5 (Abbildung 24) als Vorbild, zum anderen die 1-substituierten Naphthaline 143 und 144 ^{125,127}) (Abbildung 27). Die drei Singulett-Signale bei tiefem Feld stammen offensichtlich von C-11, C-20 und C-19. Das C-11-Signal erscheint verglichen mit dem 1-Bromo-methyl-naphthalin 144 durch dem olefinischen Substituenten um +7.1 ppm ins Tieffeld verschoben, die relative Lage von C-20 und C-19 bleibt erhalten. Das Signal bei höchstem Feld muß zu C-18 gehören, während die Absorption von C-15 sich praktisch unverändert wiederfindet. Die Kerne C-13, C-16 und C-17 sind nicht mehr aufgelöst, sondern erscheinen als ein einziges Signal bei 127.2 ppm. Für C-12 und C-14 bleibt dann nur noch die letzte Resonanz bei 128.2 ppm übrig, dies erscheint ebenfalls einleuchtend.

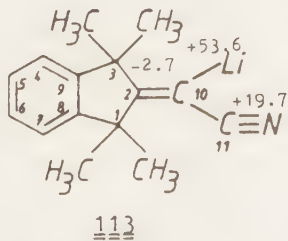
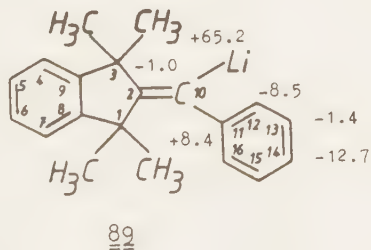
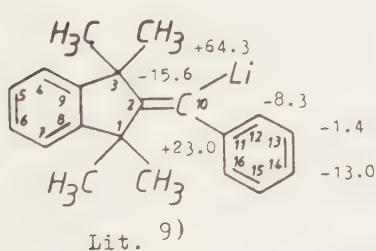


Abbildung 28: Unterschiede der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ in ppm in den Lithiumverbindungen 89 und 113 im Vergleich zu den Olefinen 90 und 109 (Verschiebungen zu höherem Feld mit negativem Vorzeichen)

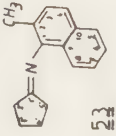
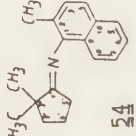
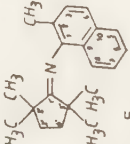
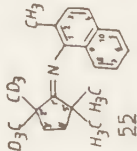
Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten der 2,6-Dimethylbenzol-Schiffbasen

Substanz	Temp. [°C]	C-1' s	C-1 s	C-3/5 d	C-2/6 s	C-4 d	C-2' s(t)	C-5' s(t)	C-3' t	C-4' t	CH ₃ -2' q	CH ₃ -5' q	CH ₃ -Ar q
23	+29	181.5	149.7	127.7	125.2	122.4	35.3	31.4	24.8	24.4	----	----	17.7
38	+35	186.9	150.2	128.3	125.7	122.8	43.4	40.2	31.4	20.7	26.4	----	17.7
	-50	187.8	149.6	128.0	125.7	122.7	43.2	39.7	31.4	20.6	26.2	----	17.8
40	+29	187.8	148.5	127.8 127.3	126.4 123.7	122.2	43.9	38.2	37.4	29.9	27.5 27.1	16.4	18.1 17.7
24	+29	186.2	147.4	127.3	124.5	121.6	45.2	45.2	37.7	37.7	26.6	26.6	18.4
	-21	186.7	147.0	127.2	124.6	121.5	45.5	44.6	39.1	35.7	27.9	25.0	18.5
31	+35	189.1	160.6	132.3	127.9	99.6	46.4	46.4	37.1	37.1	26.5	26.5	18.4
32 a)	+79	189.2	151.3	141.3	126.4	114.9	45.5	45.5	37.8	37.8	26.8	26.8	18.2
39 b)	+32	185.6	147.8	127.4	124.6	121.5	52.8	44.7	(39.4)	(29.5)	(30.1)	(25.3)	19.0
73	+29	223.3	----	----	----	----	44.8	(37.1)	(29.7)	(18.7)	23.7	----	----
129 c)	---	220.3	----	----	----	----	43.9	37.5	31.9	20.7	14.2	----	----

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS in DCCl_3 ; unsichere Zuordnungen in Klammern.

a) in $\text{Cl}_2\text{DC-CDCl}_2$ b) Ethyl- CH_2 bei 9.2 ppm c) Literatur 148)

Tabelle 13: ^{13}C -NMR-Daten der 2-Methyl-1-naphthyl-Schiffbasen

Verbindung	Temp. [°C]	C-1' s	C-1 s	C-10 s	C-3 d	C-5 d	C-6 d	C-7 d	C-9 s	C-8 d
 23	+32	183.8	146.2	132.8	129.1	127.9	(125.3)	(124.9)	124.9	122.7
 24	+111 ^{a)}	188.2	146.7	133.4	129.5	128.2	125.5	125.5	125.2	122.9
	+35	188.4	145.9	132.7	128.9	127.8	125.2	124.8	124.8	122.3
	-37	189.2	145.3	132.1	128.8	127.6	(125.0)	(124.3)	124.6	122.2
 25	+33	188.8	143.9	132.2	128.5	127.3	124.5	124.5	124.4	123.7
	-44	189.6	143.3	131.8	128.5	127.2	124.5	124.5	124.6	123.5
 26	+108 ^{b)}	188.2	144.2	132.2	128.6	127.4	(124.7)	(124.5)	124.6	123.6
	+33	189.0	144.2	132.4	128.7	127.4	(124.6)	(124.5)	125.0	123.9
	-42	189.7	143.5	131.9	128.6	127.3	(125.3)	(124.6)	124.6	123.5

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS in DCCl_3 ; unsichere

Zuordnungen in Klammern.

a) in $\text{Cl}_2\text{DC-CDCl}_2$ b) in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid

Tabelle 13 (Fortsetzung)

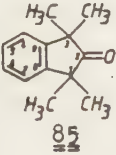
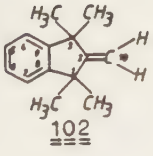
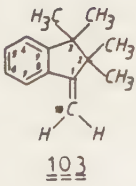
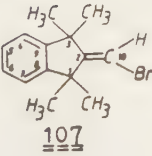
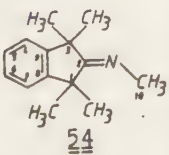
Verbindung	Temp. [°C]	C-4 d	C-2 s	C-2' t	C-5' t	C-3' t	C-4' t	CH ₃ -2' q	CH ₃ -5' q	CH ₃ -2 q
 58	+32	122.6	120.5	35.7	31.7	24.8	24.5	----	----	17.7
 59	+111 ^{a)}	122.7	120.6	43.8	40.0	31.5	23.8	26.7	----	17.4
 59	+35	122.3	120.3	43.7	40.1	31.5	20.7	26.6 26.5	----	17.6
 59	-37	121.9	120.3	43.5	39.6	31.4	20.5	26.3 26.2	----	17.6
 59	+33	121.5	119.0	45.1	45.1	37.4	37.4	27.2	26.4	18.4
 59	-44	121.6	119.3	45.8	45.1	38.9	35.7	28.4 28.2	26.1 24.7	18.5
 59	+108 ^{b)}	121.3	118.3	45.2	45.2	37.4	37.4	27.2	26.5	18.0
 59	+33	121.6	119.0	45.5	45.5	37.6	37.6	27.4	26.7	18.4
 59	-42	121.6	119.2	45.7	45.0	38.6	35.4	(28.1) (28.1)	26.0 24.6	18.4

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS in DCCl₃; unsichere

Zuordnungen in Klammern.

a) in Cl₂DC-CDCl₂ b) in [D₆]-Dimethylsulfoxid

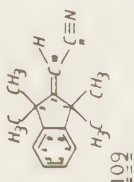
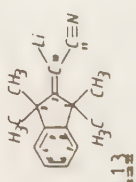
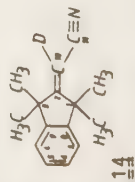
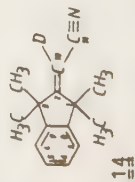
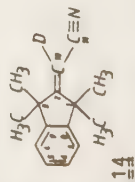
Tabelle 14: ^{13}C -NMR-Daten alkylierter Indane

Verbindung	C-2 s	C-9 C-8 s	C-5 C-6 d	C-4 C-7 d	C-10 var.	C-3 C-1 s	CH_3 -3 CH_3 -1 q
 <u>85</u>	226.3	145.8	127.5	122.8	----	48.8	26.6
 <u>102</u>	170.4	149.2	126.8 (dd) 156 3	122.4 (dt) 156 4	103.9 (t) 156	46.6	31.7 (qq) 128 5 a)
 <u>103</u>	(49.4)	(138.7) (153.1)	126.2 128.3	120.8 122.3	101.5	(47.4) 158.6	(24.1) (24.6)
 <u>107</u>	162.4	149.6 147.7	(127.3) (127.1) (dd) 160 6	(122.3) (122.1) (dt) 156 4	99.8 (d) 194	49.9 48.5	32.2 27.4 (qq) 124 ca. 5 a)
 <u>54</u>	187.0	148.6 147.5	127.1 (dd) 160 6	122.6 122.1 (dt) 159 4	38.7 (q) 135	48.2 46.8	29.9 27.2 (qq) 128 5 a)

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS in DCCl_3 , unsichere Zuordnungen in Klammern.

a) Multiplizität und Kopplungskonstanten

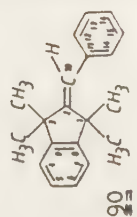
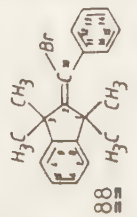
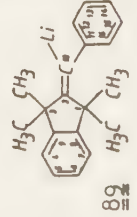
Tabelle 15: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Indanyliden-acetonitrile

Verbindung	Lösungsmittel	C-2	C-9/8	C-4/7	C-5/6	C-11	C-10	C-3	C-1	CH_3 -3	CH_3 -1
		s	s	d	d	s	d	s	s	q	q
 109	DCCl_3	188.6 146.4	147.8 146.4	127.9 (dm) 161; 6	122.2 (dd) 158; 6	116.5 (d) 171	90.4	48.5	47.8	30.6 (qq) 129; 4	27.1
 113	THF	187.7	148.8 147.4	128.4 (dm) 160; 4	123.0 (dd) --; 3	116.9 (d) 171	92.2	49.5	48.8	31.4 (qq) 120	28.7
 114	THF	185.9	151.9	126.7 (dm) 158	123.2 (dd) 154	136.2	144.0	49.9	49.9	31.6 (qq) 127; 3	31.6
 114	THF ^{b)}	184.2	151.7	126.8	123.5	134.6	144.6	50.3	48.7	32.6	30.1
 114	DCCl_3	188.0	(148.0) (146.3)	(127.9) (127.7)	(122.5) (122.4)	116.6	91.1 ^{c)}	49.1	48.5	31.5	28.7

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS, unsichere Zuordnungen in Klammern.

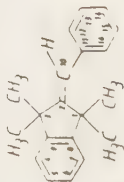
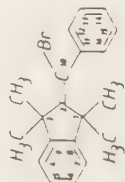
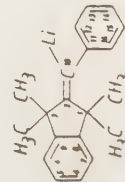
a) Multiplizität und Kopplungskonstanten b) -70°C c) $J_{\text{CD}} = 26.4 \text{ Hz}$

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Daten einiger Benzyliden-substituierter Indane

Verbindung	Temp. [°C]	Lösungs- mittel	C-2 s	C-9 s	C-8 s	C-11 s	C-12/16 d	C-13/15 d	C-5 d	C-6 d
 90	+29	THF-d ₈	162.6	150.7	149.0	139.5	129.8	128.2	127.4	127.3
 88	+29	DCCl_3	157.3	149.9	149.0	142.8	127.8 (d) 161	129.8 (d) 162	127.3 (dd) 159; 7 ^a	127.3
 89	+25 -55	THF THF	161.6 162.5	153.9 154.3	153.9 153.3	147.9 146.9	121.3 121.5	126.8 126.8	125.6 125.8	125.6 125.8

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS, unsichere Zuordnungen in Klammern. a) Multiplizität und Kopplungskonstanten

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Verbindung	Temp. [°C]	Lösungs- mittel	C-14 d	C-10 d(s)	C-4, d	C-7 d	C-3 s	C-1 s	CH ₃ -3 q	CH ₃ -1 q
 90	+29	THF-d ₈	126.7	123.5	122.7	122.5	48.1	47.6	32.6	31.3
 88	+29	DCCl ₃	127.8	117.8	122.1 (dm)	122.6	50.6	50.6	28.1 (qq) 128; 5 ^a	31.3
 89	+25 -55	THF THF	114.0 113.7	188.7 187.8	122.6 122.8	122.6 122.8	48.6 50.3	48.6 46.9	33.7 33.9	33.7 33.1

Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS, unsichere Zuordnungen in Klammern. a) Multiplizität und Kopplungskonstanten

5. Zusammenfassung

1. An zwei Serien speziell substituierter Schiff-Basen 4 und 5 mit sterischer Destabilisierung des Grundzustandes werden der Einfluß von elektronischen Effekten auf die Geschwindigkeit und der Mechanismus der E/Z-Topomerisierung untersucht. Die Schiff-Basen werden als Modelle für die präparativ schwieriger zugänglichen Vinylolithiumverbindungen angesehen.
2. An den Iminen 4 werden durch Linienformanalyse der ^1H - und teilweise auch der ^{13}C -NMR-Spektren von neun verschiedenen para-substituierten Verbindungen die Diastereotopomerisierungsraten bestimmt und daraus die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$ berechnet. Die Hammett-Korrelation ergibt auch unter Einschluß der starken Donorsubstituenten eine Gerade ohne Knick, legt also einen einheitlichen Mechanismus nahe. Ein weiteres Imin mit dem p-Diazonio-Substituenten zeigt bei 60 MHz-Meßfrequenz bis -111°C noch kein Einfrieren der Topomerisierung und ist außerdem thermisch ungewöhnlich stabil.
3. Am Imin 5 erlaubt der gezielt gewählte Molekülbau durch die Analyse der Koaleszenz im ^1H -NMR (Programm DNMR5) den Nachweis einer Inversion an der CN-Doppelbindung als Diastereotopomerisierungsmechanismus. Die CN-Rotation oder eine kombinierte CN-Inversion und N-Aryl-Rotation können ohne weitere Vergleiche oder zusätzliche Hypothesen ausgeschlossen werden. Die dazu notwendige vollständige Zuordnung des Spektrums erfolgt im Arylteil durch Simulation (Programm LAME) und im Aliphatenteil durch NOED-Experimente.
4. Die Schiff-Basen 4 und 5 sind außergewöhnlich stabil gegen Hydrolyse der CN-Doppelbindung. Imine 4 können mit Nitriersäure umgesetzt werden, zeigen keine Nebenreaktion bei der Reduktion mit Raney-Nickel und Wasserstoff und lassen sich auch ohne Zersetzung in wäßriger Säure diazotieren. Derartige Reaktionen sind an gewöhnlichen Schiff-Basen nicht durchführbar.
5. Die Iminofunktion wirkt bei der elektrophilen aromatischen Substitution an 4 als mäßig guter Elektronendonator. Die bevorzugte Konformation mit orthogonaler Orientierung von Aryl- und CN-Doppelbindungs- π -System erlaubt eine Donorwechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Aromaten- π -System

und kann im ^{13}C -NMR-Spektrum auch durch die Hochfeld-Verschiebung der Signale von o- und p-Kohlenstoffatomen bestätigt werden.

6. Die Darstellung von isomerenreinen 2,2- und 2,5-Dimethylcyclopentanonen wird durch Kombination bekannter Methoden mit verbesserten Ausbeuten durchgeführt.
7. Die α -Aryl-vinylolithiumverbindung 89 wird nach Literatur und danach zusätzlich markiert mit dem Isotop ^6Li hergestellt. Die Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren liefert die Isomerisierungsraten und Aktivierungsparameter. Unterhalb von -90°C in Tetrahydrofuran erscheint das ^{13}C -NMR-Signal der ^6LiC -Gruppierung als 1:1:1 Triplett; damit wird erstmals eine monomere Struktur bei einer Vinylolithiumverbindung wahrscheinlich gemacht. Durch Vergleich mit den Schiff-Basen läßt sich die Beschleunigung der Topomerisierung teilweise auf die Destabilisierung des Grundzustandes durch sterischen Druck zurückführen.
8. Die α -Cyano-Vinylolithiumverbindung 113 wird auf zwei Wegen dargestellt. Die theoretisch als stabiler vorhergesagte, gewinkelte Struktur mit Lithium am C-10-Atom (und nicht am Stickstoffatom) läßt sich aus den ^{13}C -NMR-Koaleszenzspektren und an der $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung ablesen. Auch hier zeigt C-10 unterhalb -90°C eine Triplett-Aufspaltung als Hinweis auf die monomere Struktur.
9. Versuche zur Übertragung der Synthesemethoden vom 1,1,3,3-Tetramethylindanon auf das 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon führen beim Methylimin 120 und beim Cyano-olefin 124 zum Erfolg; die entsprechenden Bromolefine als Vorstufen für Lithiumverbindungen bleiben vorerst unzugänglich.

6. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrographen Typ 125 registriert. Die UV-Spektren stammen von einem Zeiß-Spektralphotometer DMR 10. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten A-60, HA-60-IL und XL-100 der Firma Varian, am JEOL FX-90 Q, sowie am WP-200 der Firma Bruker aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-Spektren stammen zum Großteil vom Varian XL-100, einige wurden auch am WP-80-DS von Bruker angefertigt. Alle Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen-Instituts erstellt. Temperaturmessungen bei der Spektroskopie erfolgten durchweg mit Chromel-Alumel-Thermoelementen der Firma Philips.

Die Geräte des kinetischen Experiments sind bei diesem ausführlich beschrieben.

Zur Auswertung der Koaleszenzspektren wurden die Einrichtungen des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften benutzt.

Die Arbeitstechnik mit metallorganischen Verbindungen findet sich ausführlich in der Monographie von H. C. Brown ¹⁵⁸⁾ beschrieben.

6.1 N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamine

6.1.1 N-Cyclopentyliden-2,6-dimethylbenzolamin (23)

Im 1l-Rundkolben mit Wasserabscheider wurden 44.3 ml (0.50 mol) Cyclopentanon und 68.0 ml (0.55 mol) 2,6-Dimethylanilin mit 0.50 g wasserfreiem Zinkchlorid in 250 ml Benzol 22 Stunden bei 110°C unter Rückfluß erhitzt. Nach weiteren 3 Stunden bei 120°C schieden sich insgesamt 8.0 ml (0.44 mol) Wasser ab. Nach Filtern und Einrotieren verblieben 110.8 g Rohprodukt, die einmal an der normalen Brücke und danach über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert wurden. Der Hauptlauf von 68.7 g enthielt auch danach noch etwa 30 % Dimethylanilin, der Produktgehalt lag bei 47.4 g (ca. 50% Ausbeute). Sdp. 160°C/85 bis 90 Torr (Lit. ³⁸) 117°C bis 138°C/12 Torr, Ausbeute 33%). Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung benutzt.

¹³C-NMR: Tabelle 12.

6.1.2 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamin (24)

Im ausgeheizten 2l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Magnetprüher und Tropftrichter wurden unter Stickstoff 0.40 l absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Nach Zugabe von 68.7 g Eduktgemisch (253 mmol Imin 23 und 176 mmol Dimethylanilin) und 9.5 ml (68 mmol) Diisopropylamin wurde dreimal der folgende Methylierungszyklus durchlaufen.

Methylierung:

Im Eisbad wurde die Reaktionslösung auf etwa 0°C vorgekühlt und danach ein Äquivalent n-Butyllithium in Hexan (180 ml bis 230 ml je nach Gehalt; 253 mmol) innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Gegen Ende der Zugabe läßt man bis auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt noch 1 Stunde weiter. Nach erneutem Kühlen auf 0°C wurden jetzt 15.8 ml (254 mmol) Methyliodid innerhalb von 10 Minuten unterhalb 5°C zugetropft. Zur vollständigen Abreaktion wird danach nochmals bei Raumtemperatur eine halbe Stunde gerührt.

Da bei diesem großen Ansatz der Lithiumiodid-Niederschlag den Magnetprüher zu blockieren begann, mußte nach der dritten Methylierung

rung eine Zwischenaufarbeitung erfolgen. Es wurde in 0.50 l Wasser und 0.30 l Ether aufgenommen, die organische Phase dreimal mit je 150 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das verbliebene rotbraune Öl (77.0 g) wurde anschließend wieder dreimal zur Methylierung eingesetzt. Bei der jetzt folgenden Aufarbeitung wurden die Nebenprodukte aus der Methylierung des 2,6-Dimethylanilins durch Ausschütteln mit 150 ml Salzsäure (2N) entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (54.4 g) lieferte bei der Destillation 40.5 g hellgelbes Öl (66% Ausbeute) vom Sdp. 205°C bis 207°C/60 Torr (Lit. ³⁸) 152°C bis 157°C/12 Torr). IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3065, 3015, 2955, 2870, 1682 (\text{C}=\text{N}); 1595, 1460, 1376, 1364, 1201, 1040, 760$. UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lg}\epsilon) = 209 (4.50), 237 (4.01), 281 (3.19)$. ¹H-NMR (CCl₄): $\delta[\text{ppm}] = 6.82 (\text{mc}, 3 \text{ aromat. H}), 2.01 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.67 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.08 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3)$. ¹³C-NMR: Tabelle 12.

N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamin-hydrochlorid (24·HCl)

Von der Schiff-Base 24 wurden 0.50 g (2 mmol) mit 2.0 ml konzentrierter Salzsäure gut verrührt, das Wasser scharf abrotiert und die braune, zähe Masse über Nacht im Exsiccator weitergetrocknet. Es kristallisierten farblose Nadelchen, diese wurden mit Ether rasch vorgewaschen und danach aus n-Propanol umkristallisiert, Ausbeute 0.20 g (35%), Schmp. 185°C bis 187.5°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2999, 2964, 2888, 2474, 1865, 1661 (\text{C}=\text{N}); 1372, 800, 660$. UV (Chloroform): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lg}\epsilon) = 272 (2.96)$. ¹H-NMR (DCCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 7.15 (\text{mc}, 3 \text{ aromat. H}), 2.29 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.90 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.86 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.03 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3)$.
¹⁷H₂₆N]Cl (279.9) Ber.: C 72.96 H 9.36 N 5.00
 Gef.: C 73.72 H 9.41 N 5.16

N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolammoniumtetrafluoroborat (24·HBF₄)

Im Erlenmeyer-Kölbchen wurden 1.95 g (8 mmol) Schiffbase 24 an Trockeneis abgekühlt und danach 2.8 ml (16 mmol) Tetrafluorborwasserstoffsäure (50%) aus der Pipette vorsichtig zugetropft. Nach

Kratzen mit einem Glasstab begann nach einiger Zeit die Kristallisation unter leichter Wärmeentwicklung. Es wurde gut durchmischt, mit Wasser neutralgewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Rohprodukt bestand aus 2.28 g blaßrosa Kristallnadeln (Schmp. 189°C bis 198°C). Die Umkristallisation aus Isopropyl-Alkohol lieferte 1.60 g (60%) farblose Nadeln vom Schmp. 203°C bis 205°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2985, 2965, 2925, 2870, 2450$ (breit), 1664 (C-N); 1463, 1124, 1080, 1037.

UV (Chloroform): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\text{lge}) = 272 (3.04)$.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.17$ (mc, 3 arom. H), 2.20 (s, 2 arom. CH_3), 1.88 (s, 2 CH_2), 1.32 (s, breit, 4 CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}]\text{BF}_4$ (331.2) Ber.: C 61.65 H 7.91 N 4.23

Gef.: C 61.57 H 7.78 N 4.34

Hydrolyseversuch am Imin 24

In einer Lösung von 1.00 g (12 mmol) Natriumacetat in 5.0 ml Wasser und 5.0 ml Eisessig wurden 0.48 g (2 mmol) der Schiffbase 24 acht Stunden bei etwa 130°C rückflußgekocht. Danach folgte die Zugabe von 50 ml Natriumcarbonatlösung (2N), Extraktion der Basen mit Ether und Trocknung über Natriumsulfat. Nach dem Einrotieren verblieb ein hellgelbes Öl, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich die Signale des unveränderten Eduktes 24 zeigte.

Konkurrenzversuch zur Bromierung von 24 in Gegenwart von N,N-Dimethylanilin

Im 100ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wurden 0.30 g (1.2 mmol) Schiffbase 24 und 0.15 g (1.2 mmol) N,N-Dimethylanilin in 2.5 ml Chloroform vorgelegt. Dazu wurden 28 μl Brom (1.1 mmol) verdünnt mit 2 ml Chloroform unter Rühren zugetropft und danach 45 min bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abrotieren des Chloroforms wurde der Rückstand in 10 ml Natronlauge (2N) und 30 ml Ether aufgenommen. Neutralwaschen der Etherphase mit Wasser, Trocknung über Natriumsulfat und Einrotieren lieferten 0.49 g braunes Öl. Dieses zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der unveränderten Schiffbase 24 bei 6.82, 2.01, 1.67 und 1.08 ppm. Außerdem fand sich im Aromatenbereich das charakteristische AB-System des p-Brom-N,N-Dimethylanilins, während vom Brom-

olefin 25 im gesamten Spektrum keine Signale auftauchen.

Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten k der Diastereotopomerisierung der unsubstituierten Schiffbase 24

Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]
28.5	1000.0 $\pm$ 200.0 ^a	-3.5	69.0 $\pm$ 3.0
28.5	1000.0 $\pm$ 200.0 ^a	-6.5	51.0 $\pm$ 3.0
16.8	450.0 $\pm$ 40.0 ^a	-7.0	46.0 $\pm$ 2.0
16.8	460.0 $\pm$ 40.0 ^a	-9.5	50.0 $\pm$ 5.0 ^a
9.8	270.0 $\pm$ 30.0 ^a	-9.5	60.0 $\pm$ 5.0 ^a
9.8	270.0 $\pm$ 30.0 ^a	-9.5	55.0 $\pm$ 5.0 ^a
6.3	195.0 $\pm$ 20.0 ^a	-9.5	40.0 $\pm$ 2.0
6.3	195.0 $\pm$ 10.0 ^a	-10.2	60.0 $\pm$ 5.0 ^a
6.3	175.0 $\pm$ 20.0 ^a	-10.2	50.0 $\pm$ 5.0 ^a
2.3	150.0 $\pm$ 10.0 ^a	-10.2	55.0 $\pm$ 5.0 ^a
2.3	150.0 $\pm$ 20.0 ^a	-12.0	36.0 $\pm$ 6.0 ^a
2.3	150.0 $\pm$ 30.0 ^a	-12.0	34.0 $\pm$ 3.0 ^a
1.0	101.0 $\pm$ 4.0	-12.0	32.0 $\pm$ 2.0 ^a
0.4	130.0 $\pm$ 10.0 ^a	-12.5	33.0 $\pm$ 2.0
0.4	125.0 $\pm$ 15.0 ^a	-15.0	25.0 $\pm$ 2.0
0.4	110.0 $\pm$ 20.0 ^a	-20.5	14.0 $\pm$ 5.0 ^a
-3.3	85.0 $\pm$ 10.0 ^a	-20.5	13.0 $\pm$ 3.0 ^a
-3.3	80.0 $\pm$ 10.0 ^a	-20.5	15.0 $\pm$ 2.0 ^a
-3.3	75.0 $\pm$ 10.0 ^a	-22.0	13.0 $\pm$ 1.0
		-27.5	8.0 $\pm$ 1.0

Fehler in $T = \pm 1^\circ\text{C}$; a) ¹³C-NMR-Koaleszenzwerte in DCCl₃ als Lösungsmittel. Die übrigen Werte stammen von ¹H-NMR-Spektren, die in Anisol aufgenommen wurden.

6.1.3 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-bromo-2,6-dimethylbenzolamin (25)

Im 50ml-Rundkölbchen mit Magnetührer wurden 1.0 g (4 mmol) Schiff-Base 24 in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Eisbad abgekühlt. Innerhalb von fünf Minuten wurden 0.2 ml (4 mmol) Brom zugetropft und danach eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wurde mit 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit dreimal 20 ml Natronlauge und einmal 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt kristallisierte langsam aus, die Umkristallisation gelang erst nach einer vorherigen Destillation (Sdp. 130°C bis 135°C/Badtemperatur, 0.5 Torr) und lieferte aus Ethanol farblose Nadeln; Ausbeute 0.46 g (35 %), Schmp. 111.5°C bis 112.5°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2985, 2950, 2870, 1680 (\text{C}=\text{N}); 1457, 1233, 1198, 1034, 865, 855.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 211 (4.50), 244 (4.12), 288 (3.25).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.98 (\text{s}, 2 \text{ arom. H}), 1.97 (\text{s}, 2 \text{ aromatische } \text{CH}_3), 1.67 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.06 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NBr}$ (322.3) Ber.: C 63.36 H 7.51 N 4.35

Gef.: C 63.32 H 7.66 N 4.12

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methyl-

gruppensignale: $\nu_A = 78.34 - 2.5 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}]$

$\nu_B = 41.48 + 5.0 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}]$

6.1.4 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-nitro-2,6-dimethylbenzolamin (26)

Im 250ml-Dreihalskolben wurden 24.3 g (100mmol) Schiff-Base 24 im Eisbad vorgekühlt und eine ebenfalls gekühlte Mischung aus 23 ml konzentrierter Salpetersäure und 12 ml konzentrierter Schwefelsäure innerhalb von 15 Minuten unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde in 0.5 l Eiswasser gegossen und mit Ether oder Methylenchlorid extrahiert. Nach Neutralwaschen mit Natriumcarbonatlösung (2N) und Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Umkristallisation aus 0.4 l Ethanol lieferte in zwei Fraktionen 20.2 g hellgelbe Nadeln (70% Ausbeute) vom Schmp. 160°C bis 161.5°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2960, 2870, 1688 (\text{C}=\text{N}); 1590, 1509 (\text{NO}_2); 1460, 1330 (\text{NO}_2); 1096, 1029, 900, 746.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 201 (4.40), 236 (\text{sh}, 3.85), 250 (\text{sh}, 3.68), 334 (4.13).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.80 (\text{s}, 2 \text{ arom. H}), 2.10 (\text{s}, 2 \text{ arom. CH}_3), 1.72 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.10 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (288.5) Ber.: C 70.78 H 8.39 N 9.75
Gef.: C 70.50 H 8.54 N 9.92

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale: $\nu_A = \text{const.} = 76.0 \text{ Hz}$
 $\nu_B = 54.97 + 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot T [\text{Hz}].$

6.1.5 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-amino-2,6-dimethylbenzolamin (27)

In einer 250ml-Hydrierbirne wurden 3.50 g (12 mmol) Nitroverbindung 26 in 100 ml Ethanol gelöst und 1.0 g Raney-Nickel zugegeben. An der Hydrierapparatur wurde dann mit Wasserstoff umgesetzt (Verbrauch ca. 11, Dauer etwa eine Stunde). Nach Belüften mit Stickstoff wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Die Umkristallisation aus tiefsiedendem Petrolether lieferte 2.20 g (71%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 99°C bis 100.5°C .

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3460, 3418, 3320, 3210 (\text{NH-Banden}); 3005, 2990, 2950, 2870, 1669 (\text{C}=\text{N}); 1608 (\text{NH}); 1460, 1205, 1038, 858, 848.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 209 (4.44), 246.5 (4.02), 308 (3.45).$

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta[\text{ppm}] = 6.25 (\text{s}, 2 \text{ arom. H}), 3.43 (\text{s}, \text{NH}_2), 1.93 (\text{s}, 2 \text{ arom. CH}_3), 1.68 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.08 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (258.4) Ber.: C 78.98 H 10.14 N 10.88
Gef.: C 79.04 H 10.17 N 10.91

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale: $\nu_A = \text{const.} = 104.0 \text{ Hz},$
 $\nu_B = \text{const.} = 84.9 \text{ Hz}.$

6.1.6 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-3-dimethylamino-2,6-dimethylbenzolamin (28)

Im 100ml-Rundkölbchen wurden 2.15 g (8 mmol) Amin 27 in 30 ml

Toluol gelöst und aus der Pipette 1.9 ml (18 mmol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde mit 2.2 ml (19 mmol) verdünnter Natronlauge versetzt. Die gebildete milchig-gelbe Emulsion wurde über Nacht weitergerührt und anschließend nochmals eine Stunde mit 60 ml Ammoniak (2N), um nichtverbrauchtcs Dimethylsulfat zu zerstören. Etherextraktion, Waschen mit Wasser, Trocknung und Einrotieren lieferten das Rohprodukt als dunkelbraune, ölige Kristallmasse. Diese wurde durch HV-Destillation gereinigt; zwischen 145°C und 154°C Ölbadtemperatur gingen bei 0.07 Torr 0.84 g hellgelbes Öl über, das in der Kälte kristallisierte (Ausbeute: 35%). Der Hauptlauf wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und schmolz dann zwischen 56°C und 57°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2980, 2950, 2865 (\text{N-CH}_3); 2790, 1680 (\text{C=N}); 1610, 1487, 1461, 1362, 1355, 1212, 1030, 830.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 210 (4.48), 256 (4.19), 315 (3.51).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.26 (\text{s}, 2 \text{ aromat. H}), 2.80 (\text{s}, \text{N}(\text{CH}_3)_2), 1.95 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.64 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.08 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$ (286.5) Ber.: C 79.66 H 10.56 N 9.78

Gef.: C 79.47 H 10.71 N 9.79

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methyl-

gruppensignale: $\nu_A = 72.97 + 8.9 \cdot 10^{-3} T [\text{Hz}]$

$\nu_B = 54.94 + 2.9 \cdot 10^{-3} T [\text{Hz}]$

0.1. 4-[N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)]amino-3,5-dimethyl-
benzol-trimethylammoniumiodid (29)

Im 100ml-Dreihalskolben wurden 0.82 g (3 mmol) der Dimethylamino-
verbindung 28 in 30 ml Aceton gelöst und im Eisbad gekühlt. Aus der
Pipette wurden danach 0.35 ml (6 mmol) Methyljodid rasch zugetropft.
Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur hatte sich ein feiner farbloser
Niederschlag abgeschieden. Dieser ließ sich nicht abfiltrieren, da-
her wurde einrotiert und aus dem Kristallbrei auf der Nutsche mit
kleinen Portionen Chloroform das Produkt herausgelöst. Die einge-
dampfte Chloroformlösung lieferte das Rohprodukt, das aus Isopropyl-
Alkohol in dunkelgelben Plättchen kristallisierte; Schmp. 199°C bis
202°C (Zers.), 0.21 g (17%) Ausbeute.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3000, 2955, 2865, 1682 (\text{C}=\text{N}); 1462, 1238, 1211, 1033, 818.$

UV (Chloroform): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 248 (4.29), 290 (\text{sh}, 3.29), 363 (2.43).$

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.58 (\text{s}, 2 \text{ aromat. H}), 3.93 (\text{s}, 3 \text{ N-CH}_3)$
 $2.15 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.72 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.08 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{I}$ (428.4) Ber.: C 56.07 H 7.76 N 6.54

Gef.: C 56.12 H 7.85 N 6.13

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methyl-

gruppensignale: $\nu_A = \text{const.} = 76.6 \text{ Hz},$
 $\nu_B = 51.23 + 2.1 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}].$

6.1.8 4-[N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentylididen)]amino-3,5-dimethyl- benzol-diazonium-tetrafluoroborat (31)

Vom Amin 27 wurden 3.00 g (12 mmol) in 15 ml Salzsäure (2N) in der Wärme gelöst. Unter Eisbadkühlung folgte dann das Zutropfen von insgesamt 0.95 g (14 mmol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser. Zwischen- durch mußte mit weiteren 2 ml Salzsäure nochmals angesäuert werden. Die Fällung des Diazoniumsalzes erfolgte mit 7.5 ml (32 mmol) kon- zentrierter Tetrafluorborwasserstoffsäure. Nach einer Stunde Alte- rung des voluminösen Niederschlags wurde abgenutscht, mit Wasser und Ether nachgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wurde in 40 ml Methylenchlorid gelöst und mit etwa 200 ml Ether wieder ausgefällt. Es blieben 3.41g (80%) gelbe, schimmernde Blättchen mit Schmp. 122°C bis 123°C (Zers.) zurück.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3080, 2965, 2870, 2220 (-\text{N}_2^+); 1730 (\text{C}=\text{N}); 1575, 1471, 1278, 1105, 1083, 1027, 892.$

IR (CH_2Cl_2): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2205 (\text{N}_2^+); 1715 (\text{C}=\text{N}); 1570, 1102, 1078, 1060, 1023.$

UV (Methylenchlorid): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 256 (2.29), 388 (3.99).$

UV (Wasser oder 0.1 N Schwefelsäure): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 243 (3.85), 363 (4.41);$ langsame Extinktionsabnahme, nach 4 min im Sonnenlicht

Spektrum des Phenols 32.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 8.10 (\text{s}, 2 \text{ aromat. H}), 2.14 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.80 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.13 (\text{s}, 4 \text{ CH}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 12.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{BF}_4$ (357.2) Ber.: C 57.16 H 6.77 N 11.76
 Gef.: C 57.28 H 6.91 N 11.63

Tabelle 18: Zur Untersuchung der Zersetzung des Diazoniumsalzes
31

Küvetten= temperatur [°C]	Konzentration [μmol/ml]	Meßdauer [min]
54.0 ± 0.2	32.89	410
65.0 ± 0.2	27.97	105
68.5 ± 0.2	125.76	70
78.5 ± 0.2	41.12	30
78.5 ± 0.2	164.47	35

Die Lösungen wurden vor Beginn der Ablesungen 5 min bis 12 min thermostatisiert und entgast. Sie mußten unter striktem Lichtausschluß gefüllt und gehandhabt werden, da sonst rasche, quantitative Zersetzung zum Phenol 32 erfolgte.

Meßwellenlänge: $\lambda = 364 \text{ nm}$;

Vergleichslösung: 0.1 N Schwefelsäure, hergestellt durch Verdünnung von 5.10 g Schwefelsäure (96%) auf 1 l Gesamtvolumen.

Verwendete Geräte: Spektralphotometer PM QII (Zeiß) mit Quarzküvetten ($d = 1.0 \text{ cm}$), Thermostat Haake F3 und Nickelchrom/Nickel-Thermoelement.

6.1.9 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-hydroxy-2,6-dimethylbenzolamin (32)

Zur Phenolverkochung wurden 1.79 g (5 mmol) des Diazoniumtetrafluoroborats 31 in 50 ml 0.1 N Schwefelsäure aufgeschlämmt und 45 min lang bis 105°C erhitzt. Es trat dabei anfangs starke Gasentwicklung auf und das Salz geht während der Reaktion vollständig in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Kalilauge genau neu-

tralisiert und mit dreimal 100 ml Ether extrahiert. Das Rohprodukt blieb nach dem Einrotieren als farbloser Kristallbrei zurück. Aus Cyclohexan kristallisiert man in mehreren Fraktionen 0.77g (59%) farblose Nadeln vom Schmp. 167°C bis 169°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3350$ (breit, OH); 2990, 2960, 2875, 1676 (C=N); 1666 (C=N); 1615, 1595, 1459, 1306, 1200, 1026, 862.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg\epsilon) = 207.5$ (4.50), 236 (3.93), 297 (3.47).

UV (0.1 N Schwefelsäure): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg\epsilon) = 272$ (3.07), 300 (sh, 2.76).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.05$ (s, 2 arom. H), 1.83 (s, 2 arom. CH_3),

CH_3), 1.67 (s, 2 CH_2), 1.12 (breites s, 4 CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$ (259.4) Ber.: C 78.72 H 9.71 N 5.40

Gef.: C 78.75 H 9.75 N 5.40

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale: $\nu_A = 83.62 - 2.5 \cdot 10^{-2}T$ [Hz],

$\nu_B = 51.14 + 0.9 \cdot 10^{-2}T$ [Hz].

6.1.10 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-methoxy-2,6-dimethylbenzolamin (33)

Vom Phenol 32 wurden 0.55 g (2 mmol) in 15 ml zehnprozentiger Kalilauge gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.0 ml (11 mmol) Dimethylsulfat innerhalb von 20 Minuten versetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Dampfbad wurde mit Ether extrahiert und die organische Phase durch mehrmaliges Schütteln mit Kalilauge von nicht umgesetztem Phenol befreit. Nach Trocknen und Einrotieren folgte eine Destillation im Hochvakuum. Bei 136°C bis 152°C Ölbadtemperatur und 0.1 Torr gingen 0.36 g Produkt über (62% Ausbeute); dieses erstarrte in der Kälte zu gelblichen Kristallen, Schmp. 57°C bis 58°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3000$, 2985, 2960, 2875, 1677 (C=N); 1608, 1466, 1317, 1204, 1152, 1064, 853.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg\epsilon) = 208$ (4.53), 238 (4.04), 297 (3.48).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.41$ (s, 2 arom. H), 3.68 (s, O- CH_3), 1.98 (s, 2 arom. CH_3), 1.83 (s, 2 CH_2), 1.08 (s, breit, 4 CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ (273.4) Ber.: C 79.07 H 9.95 N 5.12

Gef.: C 78.90 H 9.86 N 5.28

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methyl-

gruppensignale: $\nu_A = \text{const.} = 78.0 \text{ Hz},$
 $\nu_B = 48.40 + 2.2 \cdot 10^{-2} T \text{ [Hz]}.$

6.1.11 Kalium-[N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-4-oxido-2,6-dimethylbenzolamin] (34)

Die Herstellung der Verbindung erfolgte nur im NMR-Maßstab. Dazu wurden unter Stickstoff 45 mg (0.4 mmol) einer Suspension von Kaliumhydroxid in Weißöl in ein ausgeheiztes Präzisions-NMR-Röhrchen eingewogen. Zur Entfernung des Weißöls wurde fünfmal mit je 1 ml absolutem Benzol versetzt, durchgeschüttelt und nach dem absetzen des Kaliumhydrids das überstehende Lösungsmittel vorsichtig mit einer Hamilton-Spritze abgesaugt. Danach wurde in 0.3 ml Tetrahydrofuran- d_8 aufgenommen. Bei der folgenden Zugabe von 45 mg (0.2 mmol) des Phenols 32 trat sofort starkes Gasen ein und es bildete sich eine klare, tiefgelbe Lösung. Außerdem verblieb ein kleiner Bodensatz von unverbrauchtem Kaliumhydrid. Von einer so bereiteten Probe wurden dann die ^1H -NMR-Koaleszenzspektren aufgenommen.

^1H -NMR (THF- d_8): $\delta[\text{ppm}] = 1.93 \text{ (s, 2 arom. CH}_3\text{)}, 1.60 \text{ (s, 2 CH}_2\text{)}, 1.22 \text{ (s, 2 CH}_3\text{)}, 0.88 \text{ (s, 2 CH}_3\text{)}$; die Aromatensignale sind durch das als "Lock"-Substanz beigefügte Benzol überdeckt.

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale: $\nu_A = 72.91 + 0.7 \cdot 10^{-2} T \text{ [Hz]},$
 $\nu_B = 53.88 + 1.5 \cdot 10^{-2} T \text{ [Hz]}.$

6.1.12 N-(2',2'-Dimethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamin (38)
und Hydrogentetrafluoroborat (38· HBF_4)

Es wurden 5.50 g (49 mmol) 2,2-Dimethylcyclopentanon mit 7.2 ml (60 mmol) 2,6-Dimethylanilin und einer Spatelspitze Phosphorpentachlorid im 50ml-Rundkölbchen in 30 ml Toluol gelöst und 24 Stunden am Wasserabscheider auf etwa 135°C erhitzt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde am Wasserstrahlvakuum destilliert. Das Produkt ging oberhalb 140°C (Badtemperatur) bei 12 Torr sehr langsam über. Es verblieb ein Rückstand aus einem intensivroten Wachs, dieser

Tabelle 19: Geschwindigkeitskonstanten k der Diastereotopomerisierung der Schiff-Basen **4**

$25 \rightleftharpoons$ (Z = Br) in CCl_4		$27 \rightleftharpoons$ (Z = NH_2) in CCl_4		$28 \rightleftharpoons$ (Z = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) in CCl_4		$29 \rightleftharpoons$ (Z = $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$) in DCCl_3	
Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]
14.0	350.0 ± 50.0	(48.0	700.0 ± 200.0)	(35.0	310.0 ± 70.0)	(-10.0	380.0 ± 40.0)
-4.0	76.0 ± 7.0	36.0	200.0 ± 20.0	24.0	170.0 ± 20.0	-23.0	160.0 ± 20.0
-7.0	55.0 ± 2.0	20.0	60.0 ± 2.0	19.0	120.0 ± 15.0	-33.0	70.0 ± 5.0
-9.0	44.0 ± 1.0	14.0	36.0 ± 1.0	9.0	55.0 ± 2.0	-37.0	40.0 ± 3.0
-13.0	31.0 ± 1.0	10.0	26.0 ± 1.0	5.0	34.0 ± 2.0	-40.0	36.0 ± 3.0
-15.0	28.0 ± 2.0	4.5	15.0 ± 2.0	0.0	24.0 ± 1.0	-46.0	19.0 ± 1.0
-17.0	22.0 ± 2.0	-4.0	8.3 ± 0.3	-6.0	15.0 ± 1.0	-52.0 ^a	9.0 ± 2.0
-23.0	10.0 ± 2.0	-7.0	5.5 ± 0.5	-10.0	9.0 ± 1.0	(-65.0	ca. 3)
-35.0	4.0 ± 2.0	(-17.0	2.5 ± 0.5)	-12.0	8.0 ± 1.0		
		(-23.0	1.5 ± 0.8)	(-18.0	5.5 ± 1.0)		

Fehler in $T = \pm 1.0^\circ\text{C}$; Werte in Klammern wurden nicht für die Auswertung mitbenutzt.

a) Fehler in $T = \pm 3.0^\circ\text{C}$

Tabelle 19: Geschwindigkeitskonstanten k der Diastereotopomerisierung der Schiff-Basen $\underline{\underline{4}}$

$\underline{\underline{32}}$ ($Z = OH$) in CCl_4		$\underline{\underline{33}}$ ($Z = OCH_3$) in CCl_4		$\underline{\underline{34}}$ ($Z = O^-K^+$) in $[D_8]-THF$	
Temp. [°C]	$k \pm k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm k$ [s ⁻¹]	Temp. [°C]	$k \pm k$ [s ⁻¹]
49.0	370.0 $\pm$ 50.0	47.0	450.0 $\pm$ 50.0	60.0	220.0 $\pm$ 40.0
40.1	180.0 $\pm$ 20.0 ^a	34.0	140.0 $\pm$ 10.0	47.0	85.0 $\pm$ 10.0
40.1	180.0 $\pm$ 20.0 ^a	26.0	85.0 $\pm$ 3.0	44.0	48.0 $\pm$ 3.0
36.0	160.0 $\pm$ 10.0 ^a	19.0	41.0 $\pm$ 1.0	38.0	41.0 $\pm$ 2.0
36.0	160.0 $\pm$ 15.0 ^a	15.5	30.5 $\pm$ 1.0	36.0	32.0 $\pm$ 2.0
35.0	130.0 $\pm$ 10.0	13.0	25.0 $\pm$ 1.0	34.0	27.0 $\pm$ 2.0
33.0	75.0 $\pm$ 5.0 ^a	5.0	11.0 $\pm$ 0.5	32.0	22.0 $\pm$ 1.0
33.0	75.0 $\pm$ 5.0 ^a	0.0	7.0 $\pm$ 0.5	30.0	15.0 $\pm$ 1.0
30.0	73.0 $\pm$ 5.0	-5.0	3.5 $\pm$ 0.5	24.0	12.5 $\pm$ 1.0
24.0	46.0 $\pm$ 1.0	(-11.0	1.0 $\pm$ 0.5)	19.0	8.0 $\pm$ 0.5
19.0	22.0 $\pm$ 2.0			(13.0	5.0 $\pm$ 0.5)
9.0	10.0 $\pm$ 1.0			(0.0	1.5 $\pm$ 0.5)
5.0	7.0 $\pm$ 1.0				
(-12.0	2.5 $\pm$ 1.0)				
(-18.0	2.0 $\pm$ 1.0)				

Fehler in $T = \pm 1.0^\circ C$; Werte in Klammern wurden nicht für die Auswertung mitbenutzt. a) Werte aus ^{13}C -Messungen.

wurde verworfen. Als Vorlauf ging bei 136°C das unverbrauchte 2,6-Dimethylanilin über; Ausbeute: 3.70 g (35%) an 38.

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3065, 3040, 3015, 2955, 2860, 1683 (\text{C}=\text{N}); 1595, 1470, 1461, 1096, 773, 761.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 204 (4.54), 223 (\text{sh}, 4.02), 275 (3.14), 280.5 (3.13).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.82 (\text{mc}, 3 \text{ aromat. H}), 1.92 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.70 (\text{pseudo-d}, 3 \text{ CH}_2), 1.23 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 12.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$	(215.3)	Ber.: C 83.67 H 9.83 N 6.51 *
		Gef.: C 83.21 H 9.55 N 6.81

Das Hydrogentetrafluoroborat wurde durch Umsetzung der Schiff Base 38 mit zwei Äquivalenten Tetrafluorborwasserstoffsäure (50% in Wasser) bei 0°C hergestellt. Die Umkristallisation aus absolutem Ethanol lieferte dicke farblose Nadeln vom Schmp. 208.5°C bis 209.0°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2970, 2560 (\text{breit}), 1674 (\text{C}=\text{N}); 1368, 1083 (\text{BF}_4); 780, 763.$

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DCCl}_2$): $\delta[\text{ppm}] = 7.25 (\text{mc}, 3 \text{ aromat. H}), 2.19 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 2.52 \text{ und } 2.02 (\text{mc}, \text{zus. } 3 \text{ CH}_2), 1.62 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4$	(303.2)	Ber.: C 59.43 H 7.32 N 4.62
		Gef.: C 59.03 H 7.34 N 4.83

* Analyse nach Reinigung über das 38-Hydrogentetrafluoroborat.

6.1.13 N-(2',2'-Diethyl-5',5'-dimethylcyclopentyliden)-2,6-dimethylbenzolamin (39)

Von der Schiff-Base 38 wurden 1.10 g (5 mmol) in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 0.35 ml (2.5 mmol) Diisopropylamin vorgelegt. Zur Alkylierung wurden je 4.0 ml (5 mmol) n-Butyllithium in Hexan und je 0.4 ml (5 mmol) Ethyliodid eingesetzt. Die Herstellung des Anions erfolgte diesmal durch Zugabe des n-Butyllithiums bei -60°C, danach wurde noch 15 Minuten bei 0°C gerührt. Nach der Zugabe des Ethyliodids zwischen 0°C und +5°C erfolgte die Abreaktion bei Raumtemperatur innerhalb von 25 Minuten. Die Lösung hellte sich dabei nach Hellgelb auf. Insgesamt mußte viermal ethyliert werden. Nach dreimaliger Umsetzung konnte erst wenig vollständig ethyliertes Produkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Die Hochvakuum-Destillation lieferte bei 110°C bis 130°C (Badtemperatur) bei 0.05

Torr das Produkt als honiggelbes Öl; Ausbeute 1.10 g (80%).

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060, 3010, 2955, 2935, 2870, 1683 (\text{C}=\text{N}); 1595, 1460, 1378, 1202, 1092, 760.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 209.5 (4.54), 238 (4.03), 282 (3.20).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 6.80 (\text{m}, 3 \text{ aromat. H}), 2.00 (\text{s}, 2 \text{ aromat. CH}_3), 1.63 (\text{m}, 4 \text{ CH}_2), 0.93 (\text{t}, ^3J = 7 \text{ Hz}, 2 \text{ Ethyl-CH}_3), 0.90 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 12.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}$ (271.5) Ber.: C 84.07 H 10.77 N 5.16

Gef.: C 83.78 H 10.52 N 5.49

0.1.14 N-[2-(1.1.3.3-Tetramethylindanylidene)]-methylamin (54)

Das Methylamin wurde aus 70 ml wässriger, einnormaler Lösung durch Auftropfen auf festes Kaliumhydroxid freigesetzt und bei -78°C in einen graduierten Kühlfinger kondensiert. Aus diesem wurden dann 30 ml (600 mmol) in vorgelegte 30 ml Toluol umkondensiert. Unter Stickstoff gab man 3.76 g (20 mmol) Keton 85 in 10 ml Toluol zu. Anschließend wurden bei -70°C bis -60°C 11 ml (100 mmol) Titan-tetrachlorid, verdünnt mit 10 ml Toluol, langsam zugetropft. Beim Auftauen auf Raumtemperatur entwich der Überschuß an Methylamin, und es fiel ein sehr dicker, orangefarbener Niederschlag aus. Nach Zugabe weiterer 100 ml Toluol wurde bei 150°C zwei Stunden rückflußgekocht, von den Titansalzen abgenutscht und einrotiert. Zwischen 122°C und 126°C gingen bei 12 Torr 2.90 g farblose Flüssigkeit über; Ausbeute 72%.

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3065, 3020, 2960, 2920, 2860 (\text{CH}); 1688, 1683 (\text{C}=\text{N}); 1487, 1452, 755.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 217 (3.07), 258 (2.04), 285 (3.12), 272 (3.16).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.10 (\text{s}, 4 \text{ aromat. H}), 3.46 (\text{breites s}, \text{Amino-CH}_3), 1.48 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3), 1.25 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 14.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ (201.3) Ber.: C 83.53 H 9.51 N 6.96

Gef.: C 83.04 H 9.20 N 7.02

Das Azomethin 54 konnte zur Reinigung in verdünnter Salzsäure aufgenommen und ohne Zersetzung mit Ether rückextrahiert werden. In Chi-

nolinlösung verringerte sich der Frequenzabstand der beiden stets scharfen Methylgruppen-Signale beim Erhitzen und betrug bei etwa $+130^{\circ}\text{C}$ 0 Hz. In Anisol war ein Auseinanderstreben der beiden Signale von 0 Hz bei 25°C zu beobachten ($\nu_A = 79.8 + 1.4 \cdot 10^{-2} T$ [Hz] und $\nu_B = 88.9 - 1.9 \cdot 10^{-2} T$ [Hz]), ein Effekt, der bis 155°C anhielt. Dies wurde bei der Linienformanalyse berücksichtigt ⁶⁶⁾.

6.2 N-Cyclopentyliden-2-methyl-1-naphthylamine

6.2.1 1-Amino-2-methylnaphthalin (130)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte im 130 mmol-Maßstab nach Literaturvorbild ⁴⁵⁾ durch katalytische Reduktion der käuflichen Nitroverbindung mit 2 g Raney-Nickel und Wasserstoff in 75 ml Ethanol. Zur Reinigung wurde am Ölpumpenvakuum destilliert, da die Umkristallisation des Hydrochlorids viel zu aufwendig ist. Ausbeuten: 92% bis 95%, Sdp. 118°C bis $120^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. (Lit. ⁴⁵⁾ 93%, Sdp. 111°C bis $113^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ [ppm] = 7.42 (mc, 6 arom. H), 3,70 (s, breit, NH_2), 2.15 (s, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCCl_3): δ [ppm] = 139.4 (s, C-1), 133.5 (s, C-10), 129.7 (d, C-3), 128.9 (d, C-5), 125.1 (d, C-6 und C-7), 123.6 (s, C-9), 120.6 (d, C-8), 118.4 (d, C-4), 116.4 (s, C-2), 17.7 (q, CH_3).

6.2.2 N-Cyclopentyliden-1-naphthylamin (56)

An einer 20cm-Vigreuxkolonne mit aufgesetzter Destillationsbrücke wurden im 50ml-Rundkölbchen 8.8 ml (50 mmol) Cyclopentanon-diethylacetal und 7.2 g (50 mmol) α -Naphthylamin mit einer Spatelspitze Zinkdichlorid langsam von 100°C auf 140°C erhitzt. Nach zweieinhalb Stunden ging kein weiteres Ethanol mehr über, von den erwarteten 4.6 g (100 mmol) ließen sich 3.4 g (74%) auffangen. Zur Reinigung wurde am Ölpumpenvakuum (0.3 Torr) destilliert. Die Hauptfraktion ging zwischen 145°C und 155°C als hellgelbe Flüssigkeit über. Vorlauf und Nachlauf sind, wie die Hauptfraktion, noch zu etwa 10% mit

α -Naphthylamin verunreinigt. Ausbeute: 8.30 g (79%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.36$ und 6.55 (mc, 7 arom. H), 2.52 (t, $^3J = 9$ Hz, CH_2), 1.87 und 1.65 (t, $^3J = 9$ Hz, 3 CH_2).

6.2.3 N-Cyclopentyliden-2-methyl-1-naphthylamin (58)

Im 10ml-Kölbchen wurden 3.2 ml (18 mmol) Cyclopentanon-diethylacetal mit 2.80 g (18 mmol) 1-Amino-2-methylnaphthalin 130 und einer Spatelspitze Zinkchlorid an einer 20cm-Vigreuxkolonne mit aufgesetzter Brücke langsam aufgeheizt. Im Laufe einer Stunde schieden sich 1.0g Ethanol (61%) ab, wobei die Ölbadtemperatur gegen Ende bis auf 190°C gesteigert werden muß. Das Produkt wurde am Ölpumpenvakuum im "Fiffi" fraktioniert. Nach Vorläufen von Ausgangsamin ging die Hauptmenge zwischen 140°C und 155°C (0.3 Torr) als blaßgelbes Öl über; Ausbeute 2.70 g (68%).

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3050, 3010, 2960, 2870, 1680$ und 1621 (C=N); $1572, 1512, 1373, 1183, 1079, 803, 743$.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (lg ϵ) = 215 (4.42), 226 (4.42), 236 (4.42), 267 (3.63), 291 (sh, 3.72), 301 (3.74), 314 (3.64), 321 (sh, 3.55), 329 (3.50).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.43$ (mc, 6 arom. H), 2.65 (pseudo-t) und 1.73 (pseudo-d, zusammen 4 CH_2), 2.13 (s, arom. CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 13.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$	(223.3)	Ber.: C 86.05 H 7.67 N 6.27
		Gef.: C 86.41 H 7.87 N 6.08

6.2.4 N-(2',2',5',5'-Tetramethylcyclopentyliden)-2-methyl-1-naphthylamin (5) und Hydrogentetrafluoroborat (5· HBF_4)

Im 250ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer, Innenthermometer und Intensivkühler wurden unter Stickstoff 2.30 g (10 mmol) der Schiff-Base 58 in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Nach Zugabe von 0.7 ml (5 mmol) Di-isopropylamin wurde nach dem üblichen Verfahren methyliert. Diesesmal mußte sechs Mal mit je einem Äquivalent Methyljodid (0.6 ml = 10 mmol) umgesetzt werden. Nach der letzten Zugabe wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die kanariengelbe Produktlösung wurde mit 50 ml Ether ver-

dünnt und durch Schütteln mit zweimal 25 ml Wasser von Salzen befreit. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde einrotiert; danach verblieben 3.10 g hellbraunes Öl. Die HV-Destillation lieferte dann zwischen 131°C und 138°C (Badtemp./0.03 Torr) 2.46 g (86%) hellgelbes, dickflüssiges Produkt.

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3048, 2955, 2870, 1682 (\text{C}=\text{N}); 1569, 1460, 1370, 1368, 1035, 801, 786, 739.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 216 (4.62), 241 (4.46), 308 (3.78), 320 (3.74), 333 (\text{sh}, 3.61).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.30 (\text{mc}, 6 \text{ aromat. H}), 2.12 (\text{s}, \text{aromat. CH}_2), 1.63 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.07 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3), 1.01 (\text{verbr. s}, 2 \text{ CH}_3).$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO bei +193°C): $\delta[\text{ppm}] = 1.73 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.05 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3), 0.98 (\text{s}, 2 \text{ CH}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 13.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$ (279.4) Ber.: C 85.97 H 9.02 N 5.01
Gef.: C 85.82 H 9.15 N 5.01

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale im $^1\text{H-NMR}$ bei 100 MHz:

$$\nu_A = 142.17 - 2.6 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}], (r = -0.90),$$

$$\nu_B = 132.95 - 2.6 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}], (r = -0.81),$$

$$\nu_C = 88.10 - 3.6 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}], (r = -0.93),$$

$$\nu_D = 60.77 - 1.6 \cdot 10^{-2} T [\text{Hz}]. (r = -0.89).$$

Die Relaxationszeit T_2 wurde anhand der aromatischen Methylgruppe bestimmt; es ergab sich:

$$T_2 = -0.51 + 2.75 \cdot 10^{-3} T [\text{s}^{-1}], (r = 0.99).$$

Zur Herstellung des Hydrogentetrafluoroborats wurden 0.50 g (2 mmol) Schiff-Base 5 mit 0.7 ml (4 mmol) Tetrafluorborwasserstoffsäure umgesetzt. Von diesem Salz konnten nach der Umkristallisation nur mehr 0.1 g zurückgewonnen werden, Schmp. 259°C bis 268°C. Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte teilweise wieder die freie Base; auch in DCCl_3 dissoziierte aus dem Hydrogentetrafluorborat wieder die freie Base 5.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.42 (\text{mc}, 6 \text{ aromat. H}), 2.25 (\text{s}, \text{aromat. CH}_3), 1.75 (\text{s}, 2 \text{ CH}_2), 1.16 (\text{s}, \text{breit}, 4 \text{ CH}_3).$

Tabelle 20: Geschwindigkeitskonstanten k der Diastereotopomerisierung der Schiff-Base 5

Temp. [°C]	$k \pm \Delta k$ [s ⁻¹]	R [%]	$k_{AD} \pm \Delta k_{AD}$ [s ⁻¹]	$k_{BC} \pm \Delta k_{BC}$ [s ⁻¹]	R [%]
61.4	5920.0 ± 282.0	1.04	6427.0 ± 294.0	5033.0 ± 367.0	0.79
59.2	6676.0 ± 107.0	1.18	---	---	---
50.8	3562.0 ± 46.0	1.10	---	---	---
50.7	4045.0 ± 137.0	0.78	4492.0 ± 200.0	4390.0 ± 286.0	0.97
40.1	1897.0 ± 20.0	0.91	---	---	---
40.1	1658.0 ± 27.0	0.18	1815.0 ± 34.0	1749.0 ± 41.0	0.16
30.1	835.0 ± 10.0	0.85	---	---	---
28.0	819.0 ± 13.0	0.08	767.0 ± 20.0	847.0 ± 15.0	0.07
15.5	321.0 ± 3.0	0.01	291.0 ± 73.0	316.0 ± 12.0	0.07
7.7	132.0 ± 1.0	0.51	172.0 ± 2.6	120.0 ± 0.9	0.24
3.2	108.0 ± 6.0	0.67	128.1 ± 1.2	86.0 ± 0.4	0.12
-8.0 ^a	42.2 ± 0.6	0.38	45.1 ± 0.4	38.8 ± 0.4	0.29
-13.0 ^a	26.2 ± 0.4	0.51	26.2 ± 0.3	23.0 ± 0.3	0.43
-17.7	15.2 ± 0.2	0.46	14.4 ± 0.2	12.5 ± 0.2	0.46
-22.0	9.5 ± 0.1	0.43	8.4 ± 0.2	7.3 ± 0.1	0.55
-28.4	3.9 ± 0.1	0.35	---	---	---

Fehler in T = $\pm 0.1^\circ\text{C}$; Aufnahme der Spektren in DCCl₃ bei 100 MHz.a) Fehler in T = $\pm 0.2^\circ\text{C}$

6.2.5 N-(2,2'-Dimethyl-cyclopentyliden)-2-methyl-1-naphthylamin
(59) und Hydrogentetrafluoroborat (59·HBF₄)

Es wurden 3.40 g (30 mmol) Keton 43 und 15.7 g 1-Amino-2-methyl-naphthalin (100 mmol) in 40 ml absolutem Toluol vorgelegt. Nach dem Zutropfen von 2.3 ml (21 mmol) Titan-tetrachlorid in 10 ml Toluol innerhalb von 10 Minuten wurde sieben Stunden bei 130°C rückfluß-gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der feste Produktkuchen mit 100 ml Ether verrührt und anschließend abgenutscht. Dies wurde zweimal mit je 50 ml Ether wiederholt und dann über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Man erhielt 7.2 g Rohprodukt, das noch zu etwa 25% aus nichtumgesetztem Amin bestand. Zur Reinigung wurde mit 7.5 ml Tetrafluoroborwasserstoffsäure (43 mmol) versetzt. Die Auskristallisation von 8.3 g ockerfarbenen Grießes erfolgte dabei erst nach der Zugabe von weiteren 5 ml Säure und Kühlung im Eisbad. Nach Vortrocknung über Kaliumhydroxid im Exsiccator wurde aus 40 ml n-Butanol umkristallisiert. Es fielen in zwei Fraktionen 3.80 g (37%) Reinprodukt mit Schmp. 198°C bis 199°C an.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2925, 2865, 2480 (breit), 1674 (C=N); 1124, 1086, 811, 780, 742.

¹H-NMR (DCCl₃): δ [ppm] = 7.52 (mc, 6 arom. H), 2.35 (s, arom. CH₃), 2.60 und 2.15 (mc, zus. 3 CH₂), 1.72 und 1.63 (s, je 1 CH₃).

C₁₈H₂₂N]BF₄ (339.2) Ber.: C 63.74 H 6.54 N 4.11

Gef.: C 64.06 H 6.18 N 4.19

Die Base läßt sich aus dem Salz mit Natronlauge mit 94% Ausbeute freisetzen und durch HV-Destillation reinigen, Sdp. 150°C bis 165°C Badtemperatur/0.4 Torr.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050, 2958, 2870, 1680 (C=N); 1575, 1508, 1465, 1453, 1373, 1094, 806, 740, 726.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}$ [nm](lgε) = 214 (4.56), 236 (4.59), 302 (3.76), 313 (sh, 3.70), 328 (3.57).

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 7.43 (mc, 6 arom. H), 2.13 (s, arom. CH₃), 1.75 (verbr. s, 3 CH₂), 1.42 und 1.33 (2s, 2 CH₃, bei +85°C ein s).

¹³C-NMR: Tabelle 13.

C₁₈H₂₁N (251.4) Ber.: C 86.01 H 8.42 N 5.57

Gef.: C 86.05 H 8.44 N 5.74

o.2.6 N-(2',2'-(Trideuteriomethyl)-5',5'-dimethyl-cyclopentyliden)-
2-methyl-1-naphthylamin (60) und Hydrogentetrafluorborat
(00·HBF₄)

In 25 ml absolutem Tetrahydrofuran wurden 0.75 g (3.0 mmol) Dimethylimin 59 und 0.13 ml (0.9 mmol) Di-isopropylamin vorgelegt. Das Anion der Schiff-Base wurde mit 3.0 ml (4 mmol) n-Butyllithium in Hexan bei -65°C hergestellt. Dieses ist an seiner intensiven roten Farbe gut zu erkennen. Nach einer Abreaktionszeit von 1.5 Stunden bei 0°C folgte die Zugabe des mit 1 ml Tetrahydrofuran verdünnten Deuteriomethyliodids; 0.2 ml (3.2 mmol). Die Lösung färbte sich danach langsam hellorange. Drei weitere Tropfen Methylierungsreagens, die nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur zugegeben wurden, brachten sofort eine deutliche Farbaufhellung von Orange nach Hellgelb.

Zur zweiten und dritten Methylierung wurde wie oben vergegangen. Die Farbänderung erfolgte jetzt deutlich langsamer. Die Lösung blieb auch bei Raumtemperatur nach Zugabe mehrerer Tropfen Deuteriomethyliodid noch schwach orange. Nach der üblichen Aufarbeitung* lieferte die HV-Destillation zwischen 110°C und 120°C (Badtemp.) bei 0.1 Torr eine hellgelbe Flüssigkeit; Ausbeute 0.43 g (50%).

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 7.37 (mc, 6 arom. H), 2.15 (s, arom. CH₃), 1.69 (s, 2 CH₂), 1.10 (breites s, 2 CH₃).

¹H-NMR (DCCl₃ bei -37°C): δ [ppm] = 7.4 (mc, 6 arom. H), 2.25 (s, arom. CH₃), 1.73 (t, 2 CH₂), 1.49, 1.40, 0.88 und 0.63 (4 s, je 1.5 CH₃).

¹³C-NMR: Tabelle 13.

Das Hydrogentetrafluorborat kristallisierte aus Isopropyl-Alkohol in glänzenden Plättchen, Schmp. 265°C bis 271°C, wurde aber nicht weiter gereinigt.

o.2.7 N-(2',2'-Diethyl-5',5'-dimethylcyclopentyliden)-2-methyl-1-naph-
thylamin (01) und Hydrogentetrafluorborat (61·HBF₄)

In der üblichen Apparatur wurden 1.30 g (5.2 mmol) Dimethylimin 59 und 0.4 ml (2.8 mmol) Di-isopropylamin in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran mit Portionen von 4.2 ml (5.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan und 0.4 ml (5.0 mmol) Ethyliodid umgesetzt. Die Alkylierung

folgte dabei wieder dem üblichen Schema: Herstellung des Anions bei -78°C , 20 Minuten bei $+4^{\circ}\text{C}$ zur vollständigen Deprotonierung, danach Zugabe des Ethyliodids und wieder 20 Minuten Abreaktion bei Raumtemperatur. Der Zyklus wurde viermal durchlaufen. Nach der Aufarbeitung verblieben 1.6 g hellbraunes Öl. Dieses gab mit 1.8 ml (10 mmol) Tetrafluorborwasserstoffsäure unter spontaner Erwärmung 1.7 g ockerfarbenen Grieß. Die Umkristallisation erfolgte aus n-Propanol, Schmp. 241°C bis 246°C ; Ausbeute 0.80 g (39%).

Die Analyse einer Probe stimmte nicht. Auch die Rückfreisetzung der Base mit Natronlauge gelang nur schlecht, da das Salz fast gar nicht benetzt wurde. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten teilweise Zersetzung an.

6.2.8 N-(2',2',5',5'-Tetramethyl-cyclopentyliden)-2-deuteriomethyl-1-naphthylamin (62)

Das Imin 5 (0.25 g, 0.9 mmol) wurde in 3 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 0.2 ml (1.4 mmol) Di-isopropylamin vorgelegt und im Aceton-Trockeneis-Bad abgekühlt. Nach Zutropfen von 2.1 ml (3.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Die blutrote Reaktionslösung wurde nach 6 Stunden mit 0.5 ml Deuteriumoxid solvolysiert. Die Aufarbeitung lieferte ein braunes Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum die weitgehende Deuterierung anzeigte (breites, schwaches Signal bei $\delta = 2.14$ ppm).

6.3 α -Methylcyclopentanone

6.3.1 α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton (68)

Im ausgeheizten 2l-Dreihalskolben mit Magnetührer, Tropftrichter und Intensivkühler wurden unter Stickstoff 400 ml absoluter Ether, 100 ml absolutes Tetrahydrofuran, 150 ml (1067 mmol) Di-isopropylamin und 50 ml (385 mmol) α -Methylstyrol vorgelegt. In diese Mischung wurden unter kräftigem Rühren 7.0 g (1 mol) Lithium eingeschnetzelt und noch etwa eine Stunde bis zur fast völligen Lösung gerührt. Das Lithium nimmt dabei einen goldenen Glanz an, während

die gelbe Lösung leicht siedet. Gegen Ende mußte durch Wärmen mit einem Wasserbad nachgeholfen werden. Nach Entnahme von 350 ml (500 mmol) der LDA-Lösung (Aufbewahrung im ausgeheizten Rundkolben mit Trockenrohr) wurden nochmals 15 ml (115 mmol) α -Methylstyrol zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Sollte die blutrote Färbung nicht verschwinden, so empfiehlt sich die Zugabe einiger Milliliter Di-isopropylamin. Sobald das Lithium bis auf kleine Reste vollständig gelöst ist, wird mit 300 ml absolutem Tetrahydrofuran verdünnt und auf etwa -60°C abgekühlt.

Bei dieser Temperatur wurden im Laufe einer halben Stunde 38 ml (499 mmol) γ -Butyrolacton 67 eingetropft. Dabei bildete sich eine weiße Fällung. Anschließend wurden innerhalb einer Stunde 31 ml (498 mmol) Methyliodid zugetropft. Danach folgte die zügige Zugabe der oben entnommenen LDA-Lösung von 350 ml wiederum bei etwa -70°C und nochmals das Zutropfen von 31 ml Methyliodid. Es entstand jetzt ein sehr dicker grauer Salzniederschlag. Nach einer Stunde Abreaktion bei Raumtemperatur wurde mit 150 ml Natronlauge (2N) versetzt und noch zweimal mit je 50 ml Natronlauge extrahiert. Nach dem Einrotieren auf ein Drittel des Volumens verblieb ein orangensaft-ähnlicher Sirup, der unterhalb 10°C mit 300 ml kalter Schwefelsäure (2N) angesäuert wurde. Nach 50 stdg. Perforieren mit Ether ließen sich 28.7 g Rohprodukt isolieren. Die Destillation über eine 20cm-Vigreux-Kolonne am Wasserstrahlvakuum (12 Torr) lieferte zwischen 73°C und 75°C 25.3 g (45%) einer glasklaren Flüssigkeit von charakteristischem Fruchtgeruch; Lit. ⁸⁹⁾ Sdp. $84^{\circ}\text{C}/13$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 4.18$ (t, $^3\text{J} = 7$ Hz, CH_2-4), 2.07 (t, $^3\text{J} = 7$ Hz, CH_2-3), 1.20 (s, 2 CH_3).

6.3.2 2,2-Dimethyl-4-brombuttersäure-ethylester (69)

Im 250ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff 49.8 g (436 mmol) 2,2-Dimethyl- γ -butyrolacton 68 vorgelegt und unter kräftigem Rühren langsam portionsweise mit 216 g (502 mmol) Phosphorpentabromid versetzt. Die Lösung erwärmte sich dabei stark und wurde tiefschwarz. Nach 1-stdg. Weiterrühren zwischen 80°C und 90°C wurde vorsichtig in 250 ml eiskaltes absolutes Ethanol eingetropft. Diese Lösung wurde dann sofort mit 400 ml Eiswasser verdünnt und mit dreimal 100 ml Ether extrahiert. Nach

Neutralwaschen mit Natriumcarbonat und Wasser folgte die Trocknung über Natriumsulfat. Das Rohprodukt ergab bei der Destillation am Wasserstrahlvakuum (12 Torr) zwischen 82°C und 84°C 85.6 g (88%) farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch; Lit.⁹⁰⁾ Sdp. 100°C/10 Torr und 85% Ausbeute.

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 4.09 (q, ³J = 7 Hz, Ester-CH₂), 3.27 (pseudo-t, CH₂-4), 2.08 (pseudo-t, CH₂-3), 1.24 (t, ³J = 7 Hz, Ester-CH₃), 1.17 (s, 2 CH₃).

6.3.3 4-Methyl-1,1,4-pentanetricarbonsäure-triethylester (70)

Im 250ml-Dreihalskolben mit Magnetührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr wurden 2.1 g (90 mmol) Natrium in 19 ml absolutem Ethanol gelöst und anschließend innerhalb von 20 Minuten bei leichtem Rückflußkochen 13.5 ml (86 mmol) Malonsäure-diethylester zugetropft. Nach Zugabe von 18.5 g (83 mmol) 2,2-Dimethyl-4-brombuttersäure-ethylester 69 und 50 ml Dimethylformamid wurde 20 Stunden bei 112°C (Innentemperatur) gekocht. Es bildete sich ein dicker weißer Salzniederschlag in gelber Lösung. Zur Aufarbeitung wurde in 100 ml Eiswasser gegossen, mit 10 ml verdünnter Salzsäure angesäuert und mit dreimal 50 ml Ether extrahiert. Nach Neutralwaschen und Trocknung über Natriumsulfat folgte eine HV-Destillation. Zwischen 127°C und 141°C (0.4 Torr) gingen 13.2 g (53%) farblose Flüssigkeit über; Lit.⁹¹⁾ Sdp. 173°C bis 178°C (15 Torr), Ausbeute 66%.

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 4.13 (q, 2 CH₂), 4.08 (q, ³J = 7 Hz, CH₂), 3.10 (t, ³J = 7 Hz, CH), etwa 1.6 (mc, 2 CH₂), 1.25 (t, ³J = 7 Hz, 3 CH₃), 1.13 (s, 2 CH₃-1).

6.3.4 2,2-Dimethyladipinsäure (71)

In einem ersten Versuch wurden 6.0 g (20 mmol) des Tri-esters 70 mit 10 ml konzentrierter Salzsäure im 50ml-Rundkölbchen an der Destillationsbrücke etwa eine Stunde bei 130°C gekocht. Dabei destillierten freigesetztes Ethanol und Wasser ab. Sobald die Salzsäurephase verschwunden war wurde zur Decarboxylierung vorsichtig auf 180°C aufgeheizt. Die Lösung schäumte dabei stark. Da das Roh-

NMR-Spektrum noch Spuren von Edukt zeigte, wurde das Ganze mit etwas weniger Salzsäure nochmals wiederholt. Das gelbbraune geruchlose Produkt kristallisierte danach beim Abkühlen teilweise aus, Lit.-Schmp. 85°C bis 87°C ⁹³). Es ist nicht notwendig, die Säure für die folgende Umsetzung noch zu reinigen; Lit.-Ausbeute 91% ⁹¹). $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 10.6$ (s, 2 Säure-H), 2.37 (mc, CH_2 -5), 1.62 (pseudo-s, 2 CH_2), 1.22 (s, 2 CH_3).

6.3.5 2,2-Dimethylcyclopentanon (73)

a) Aus dem Tri-ester 70

Die rohe Säure 71 aus 30.8 g (102 mmol) Tri-ester 70 wurde eine halbe Stunde mit 30 ml (317 mmol) Acetanhydrid bei 135°C gekocht. Dabei destillierte freigesetzte Essigsäure über eine aufgesetzte 20cm-Vigreux-Kolonne zwischen 116°C und 124°C ab. Es darf anfangs nicht stärker erhitzt werden, da sonst auch das Acetanhydrid (Sdp. 140°C) entweicht. Sobald die Destillattemperatur leicht absinkt, wird auf 200°C aufgeheizt. Dabei tritt kräftiges Schäumen auf. Das freigesetzte Keton destillierte zwischen 136°C und 139°C sehr rasch ab. Eventuell mitgeschlepptes Acetanhydrid kann mit Natronlauge hydrolysiert und anschließend abgetrennt werden. Bei einem zweiten, größeren Ansatz wurde zum Erhitzen ein Salzbad benutzt. Ausbeute 9.80 g (86% über 2 Stufen), Sdp. 143°C bis 146°C ; Lit. ⁹²) Sdp. 143°C , keine Ausbeuteangabe.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 2.25$ bis 1.72 (m, 3 CH_2), 0.98 (s, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 12.

b) Durch Methylierung von Cyclopentanon

In einem alternativen Verfahren ⁹⁵) wurden im ausgeheizten 11-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr 10.5 ml (0.10 mol) Cyclopentanon und 20.9 ml (0.22 mol) Dimethylsulfat in 150 ml absolutem Ether vorgelegt. Innerhalb einer Stunde wurde hierzu eine Lösung von 245 ml (0.22 mol) Natrium-tert-amylat in Benzol, welche ständig auf etwa $+60^{\circ}\text{C}$ gewärmt wurde, unter Rühren zugetropft. Nach 1.5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde in 0.4 l Wasser gegossen und über Nacht stehenlassen. Nach Etherextraktion wurden die vereinigten organischen Phasen mit 0.45 l gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung 2.5 Stunden kräftig gerührt, um Nebenprodukte als Sulfite

abzutrennen. Nach dem Einrotieren destillierte das Produkt zwischen 135°C und 152°C über; 4.70 g (42%) Ausbeute.

6.3.6 cis- und trans-2,5-Dimethylcyclopentanon (80)

Im ausgeheizten 250ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoff 5.3 g (0.15 mol) Natriumhydrid in Weißöl (Gehalt ca. 70%) in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Nach Abkühlung im Eisbad folgte das Zutropfen von 14.5 ml (0.10 mol) Cyclopentanon-2-carbonsäure-ethylester 81 in 50 ml Tetrahydrofuran (20 Minuten Dauer). Danach folgte die Lösung von 11.2 ml (0.22 mol) Methyljodid in ebenfalls 50 ml Tetrahydrofuran mit ähnlicher Geschwindigkeit. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde wurde noch zusätzlich für dieselbe Dauer zum Rückfluß erhitzt. Zur Solvolyse der erkalteten Mischung wurde vorsichtig mit 0.25 l Eiswasser versetzt und danach mit 15 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach Extraktion mit Ether wurde mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung und mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abfiltrieren und Einrotieren lieferten 15.9 g (86%) methylierten Keto-Ester 82 (Lit. ¹⁰³) 62% Ausbeute).

Dieses Material wurde in 20 ml Methanol mit 20 ml Kaliumhydroxid-Lösung (40 proz.) 2 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wurde mit 20 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung und Wasser wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Fraktionierung über eine 20cm-Vigreux-Kolonne destillierte das Produkt zwischen 142°C und 144°C bei Normaldruck ab; Ausbeute 4.70 g (42%), Lit. ¹⁰³) Sdp. 110°C bis 125°C/12 Torr, Ausbeute 55%.

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 2.3 bis 1.3 (mehrere m, 2 CH₃), 1.11 (d, ³J = 6 Hz, trans-CH₃), 1.02 (d, ³J = 6 Hz, cis-CH₃); vgl. Lit. ¹⁵⁹).

6.3.7 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon (84)

Im ausgeheizten 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoff 0.35 l absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt und darin 27.3 g (0.91 mol) Natriumhydrid (80-proz. in Weißöl) vorsichtig suspendiert. Nach Abkühlung im Eisbad wurden 81.0 ml (0.85 mol) Dimethylsulfat rasch zugegeben und an-

schließend die Lösung von 17.7 ml (0.20 mol) Cyclopentanon in 50 ml Tetrahydrofuran innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Gemisch mußte dann mindestens drei Tage bei Raumtemperatur reagieren. Danach wurde noch 2 Stunden bei 85°C unter Rückfluß erhitzt (gegebenenfalls nach Verdünnung mit trockenem Tetrahydrofuran) und anschließend, unter Stickstoff mit 200 ml Eiswasser unter Außenkühlung hydrolysiert. Nach Neutralisierung mit konzentrierter Salzsäure wurde mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und die Lösungsmittel an der Brücke abdestilliert. Das Produkt ging an der 20cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 147°C und 152°C (Lit. ⁹⁵) 154°C bis 155°C) über; Ausbeute 16.5 g (59%) bis 25.0 g (89%). Zur vollständigen Reinigung muß die Destillation meist zweimal ausgeführt werden.

¹H-NMR (CCl₄): δ[ppm] = 1.73 (s, 2 CH₂), 1.02 (s, 4 CH₃).

6.4 Indansysteme

6.4.1 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol (86)

In 30 ml absolutem Ether wurden 2.90 g (120 mmol) Magnesiumspäne mit 0.5 ml Brom aktiviert und durch Zutropfen von 11.5 ml (100 mmol) Benzylchlorid, verdünnt mit 80 ml Ether, die Grignardverbindung innerhalb einer Stunde hergestellt. Eine Lösung von 9.40 g (50 mmol) Keton 85 in 120 ml absolutem Xylol wurde anschließend zugetropft und dann an der Destillationsbrücke die niedrigsiedenden Lösungsmittel abgezogen und gleichzeitig weitere 100 ml Xylol zugetropft. Nach fünfstündigem Rückflußkochen wurde mit 200 ml eiskalter 1N Salzsäure hydrolysiert, ausgeethert, neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 90°C. Nach Chromatographie der Mutterlauge über basischem Aluminiumoxid lag die Ausbeute bei 73% (Lit. ¹¹) Schmp. 89°C bis 90°C, 57%).

¹H-NMR (CCl₄): δ[ppm] = 7.20 (mc, 9 aromat. H), 2.80 (s, 2 CH₂), 1.33 (s, OH), 1.28 und 1.01 (2s, je 2 CH₃).

6.4.2 2-(1-Phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (90)

Im ausgeheizten 100ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer wurden unter Stickstoff 9.7 ml (126 mmol) Dimethylformamid in 30 ml destilliertem Chloroform auf etwa -50°C abgekühlt und innerhalb von 15 Minuten 10.7 ml (125 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde noch eine weitere halbe Stunde gerührt. Unter Eisbadkühlung folgte dann das Zutropfen des in 10 ml Chloroform gelösten Alkohols 86 (17.6 g, 63 mmol) innerhalb 20 Minuten und unterhalb $+7^{\circ}\text{C}$. Nach einem Tag Rückflußkochen bei 80°C (Badtemp.) wurde auf Eiswasser gegossen, dreimal mit Ether extrahiert, einmal mit 50 ml Natronlauge (2N) ausgeschüttelt, um Säurereste zu entfernen, neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einrotieren blieben 16.4 g Rohprodukt, dessen ^1H -NMR-Spektrum nur etwa zwei Drittel Umsatz zeigte. Es wurde daher noch einmal wie oben umgesetzt, aber länger gekocht und zwar knapp 30 Stunden, davon gut 24 Stunden bei 95°C . Die danach isolierten 16.1 g Rohprodukt zeigten vollständige Umsetzung und wurden aus Ethanol (99 proz.) umkristallisiert. Es wurden in zwei Fraktionen 6.83 g (42%) Olefin isoliert, Schmp. 56°C bis 58°C (Lit. ¹¹) 58.5°C bis 59.5°C). Die Destillation der Mutterlauge bei 0.02 Torr lieferte nochmal 4.87 g (29%) Substanz, Sdp. 46°C bis 52°C (Badtemp.), Gesamtausbeute 71% (Lit. ¹¹) roh 95%).

^1H -NMR (CCl_4): δ [ppm] = 7.25 (s, C_6H_5), 7.13 (mc, C_6H_4), 6.67 (s, olefin. H), 1.47 und 1.29 (2 s, je 2 CH_3).

^{13}C -NMR: Tabelle 16.

6.4.3 2-(1'-Lithiophenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (89) und ^6Li -markierte Verbindung

Unter Stickstoff wurden im ausgeheizten 100ml-Schlenkkolben 1.44g (4.2 mmol) Bromolefin in 25 ml absolutem Pentan zum Großteil gelöst. Innerhalb von fünf Minuten folgte dann aus der Pipette das Zutropfen von 3.9 ml (5.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan. Dabei ging auch das restliche Bromolefin in Lösung. Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach etwa einer Viertelstunde das Produkt als farbloser Niederschlag abzuscheiden begann. Dieses

wurde abgefrittet (Fritte G4), dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und eine halbe Stunde bei 0.01 Torr getrocknet. Nach dem Abfüllen in ein Schlenkrohr wurde ausgewogen; Ausbeute 0.54 g (48%), Lit.⁹⁾ 60% bis 70%.

Die Herstellung der ${}^6\text{Li}$ -Verbindung erfolgte analog im 5 mmol-Maßstab mit 3.4 ml (6.5 mmol) $[{}^6\text{Li}]$ -n-Butyllithium in Pentan. Sie lieferte 0.90 g Produkt (67% Ausbeute).

${}^{13}\text{C}$ -NMR: Tabelle 16.

Zur Linienformanalyse wurden die folgenden temperaturunabhängigen Signallagen benutzt:

C-9 bei 3885 Hz (154.3 ppm), C-8 bei 3860 Hz (153.3 ppm); C-3 bei 1267 Hz (50.3 ppm), C-1 bei 1179 Hz (46.9 ppm); CH_3 -1 bei 854 Hz (33.9 ppm), CH_3 -3 bei 829 Hz (33.1 ppm).

Koaleszenztemperaturen:

C-8/C-9: $-30 (\pm 2)^\circ\text{C}$; C-1/C-3: $-21 (\pm 2)^\circ\text{C}$; CH_3 : $-32 (\pm 2)^\circ\text{C}$.

Tabelle 21: Geschwindigkeitskonstanten k der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Diastereotopomerisierung der Vinylolithiumverbindung 89 in THF

Temp [$^\circ\text{C}$]	$k \pm \Delta k$ [s^{-1}]	Temp [$^\circ\text{C}$]	$k \pm \Delta k$ [s^{-1}]
-9.8	140.0 ± 20.0^a	-38.1	28.0 ± 3.0
-22.0	65.0 ± 5.0	-38.1	28.0 ± 5.0^b
-22.0	80.0 ± 10.0^a	-38.1	34.0 ± 2.0^a
-22.0	70.0 ± 5.0^b	-42.2	$22.0 \pm 4.0_b$
-30.4	42.0 ± 4.0	-42.2	26.0 ± 5.0
-30.4	60.0 ± 5.0^a	-42.2	29.0 ± 3.0^a
-30.4	50.0 ± 10.0^b	-46.2	15.0 ± 3.0
-32.2	31.0 ± 3.0	-46.2	13.0 ± 3.0^b
-32.2	45.0 ± 3.0^a	-46.2	20.0 ± 4.0^a
-32.2	50.0 ± 10.0^b	-50.2	14.0 ± 2.0
-34.9	39.0 ± 3.0^a	-50.2	12.0 ± 3.0^b
-34.9	40.0 ± 5.0^b	-50.2	15.0 ± 3.0^a

Fehler in $T = \pm 1^\circ\text{C}$; a) CH_3 -Koaleszenz b) C-1/C-3-Koaleszenz, weitere Werte von der C-8/C-9-Koaleszenz

Die Probenlösung bei -22°C war 0.4 M an Lithiumverbindung, alle anderen 0.6 M.

6.4.4 2,1'-Epoxy-2-(1'-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (91)

a) Herstellung der Peressigsäure

Innerhalb einer Stunde wurden 60 ml (0.53 mol) Wasserstoffperoxid (30 proz.) zu 120 ml (1.27 mol) Acetanhydrid getropft. Reaktionsmischung muß dabei nach dem Anspringen der Reaktion im Wasserbad unterhalb 25°C (Innentemperatur) gehalten werden, da sich die Peressigsäure sonst sofort wieder zersetzt. Größere Ansätze lassen sich nicht mehr zuverlässig kühlen und sollten durch mehrere parallele Kleinansätze ersetzt werden.

Im 100ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer wurden in 8 ml Eisessig 2.20 g des Olefins 90 vermischt mit etwas Produkt (etwa 6 mmol Olefinanteil) von den Vorversuchen vorgelegt und dazu 18 ml einer vorher hergestellten Peressigsäure-Lösung getropft. Nach einem Tag bei Raumtemperatur war der Peroxid-Test noch positiv. Es wurden weitere 5 ml Peressigsäure-Lösung zugegeben und über das Wochenende weitergerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 20 ml Wasser versetzt und vier Stunden hydrolysiert. Es fiel dabei sofort ein weißer Niederschlag aus. Nach Extraktion mit zweimal 30 ml Ether, Waschen mit Wasser, Natronlauge (2N) und nochmals Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einrotieren verblieben 2.30 g Rohprodukt. Die HV-Destillation lieferte zwischen 115°C und 150°C (Badtemp.) bei 0.01 Torr das Produkt in 79% Ausbeute; Schmp. 57°C bis 60°C .

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3090, 3060, 3030, 2960, 2925, 2865 (\text{CH}); 1607, 1590, 1482, 1450, 1384, 1368, 950, 873, 746, 700.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 211 (4.32), 215 (4.29), 245 (2.54), 251 (2.70), 257 (2.86), 264 (3.03), 271 (3.04).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.32 (\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5), 7.08 (\text{m}, \text{C}_6\text{H}_4), 4.00 (\text{s}, \text{benzyl. H}), 1.43, 1.15, 1.08 \text{ und } 0.83 (4 \text{ s, je } 1 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$ (278.4) Ber.: C 86.29 H 7.97
Gef.: C 86.64 H 8.14

c.4.5 2-(1'-Naphthylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol (96)

In 200 ml absolutem Benzol wurden 22.0 g (196 mmol) Kalium-tert-butylat unter Stickstoff vorgelegt. Die Zugabe von 27.6 ml (198 mmol) 1-Methylnaphthalin lieferte eine rosarote Aufschlämmung, die im Eisbad auf etwa 5°C gekühlt wurde. Beim anschließenden Eintropfen von 150 ml (195 mmol) n-Butyllithium in Hexan trat bald die tiefrote Färbung des (1-Naphthyl)methylolithiums auf. Die Lösung mußte danach bis zur vollständigen Umsetzung mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von 19.0 g (101 mmol) Keton 85 in 100 ml Benzol erhitzte man 24 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Produktlösung in 200 ml Eiswasser aufgenommen, wobei sie sich über Grün nach Ocker verfärbte, und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Etherextrakte (dreimal 75 ml) wurden mit 100 ml Natronlauge (2N) und anschließend mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Als Eindampfrückstand blieben 48 g eines orangen Kristallbreis zurück. Aus Ethanol kristallisierten zentimeterlange, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 157°C bis 158°C; Reinausbeute 74%.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3600 (scharf, OH); 3045, 2972, 2865 (CH); 1482, 1383, 1369, 1064, 1025, 782, 753.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}$ [nm] (lgε) = 227 (4.99), 265 (3.76), 271 (3.86), 275 (3.88), 286 (3.95), 296 (3.75), 316 (3.43).

¹H-NMR (CCl₄): δ [ppm] = 8.33 (m, H-8), 7.72 und 7.40 (2 mc, H-2 und H-7 des Naphthyls), 7.02 (s, 4 Indan-H), 3.47 (s, CH₂), 1.47 (s, 2 CH₃), 1.17 (s, 2 CH₃ und OH).

C₂₄H₂₆O (330.5) Ber.: C 87.23 H 7.93

Gef.: C 87.07 H 8.08

c.4.6 2-[Brom-(1'-naphthyl)-methyliden]-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol (97)

Analog zur Literatur ¹¹⁾ wurden 20.1 g (61 mmol) Alkohol 96 in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von 12.0 g (67 mmol) N-Bromsuccinimid und Starten der Reaktion mit einer Spatelspitze Azodiisobutyronitril wurde eine Stunde auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt. Noch in der Wärme mußte vom Succinimid abgenutscht werden. Nach dem Einrotieren wurde mit 100 ml Cyclohexan nichtumgesetztes

Edukt herausgelöst; es verblieben 21.8 g (88%) sauberes Produkt vom Schmp. 148°C bis 151°C (Zers.). Die Verbindung zersetzt sich auch beim längeren Aufbewahren.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3560$ (scharf, OH); 3070, 3045, 2980, 2962, 2935, 2875, 781, 758.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.77$ (mc, C_{10}H_7), 7.23, (s, C_6H_4), 6.52 (s, CHBr), 2.43 (s, OH), 1.78, 1.73, 1.10 und 0.87 (4 s, je 1 CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BrO}$ (409.4) Ber.: C 70.42 H 6.16

Gef.: C 71.12 H 6.42

6.4.7 2-[Brom-(1'-naphthyl)-methyliden]-1,1,3,3-tetramethylindan (98)

Zur Wasserabspaltung wurde das Halohydrin 97 der vorherigen Stufe (21.8g, 53 mmol) in 200 ml Pyridin gelöst und bei 0°C mit 7.5 ml (105 mmol) Thionylchlorid versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde in 100 ml eiskalte konzentrierte Salzsäure gegossen, mit dreimal 75 ml Methylenchlorid extrahiert, mit verdünnter Salzsäure (2N) und Wasser neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt (22.0 g) wurde aus 40 ml destilliertem Acetonitril umkristallisiert. Es konnten nur 3.50 g (17%) saubere Kristallquader erhalten werden, Schmp. 167.5°C. In der Mutterlauge waren danach nur mehr Zersetzungsprodukte zu finden. Aus Chloroform kristallisierte die Verbindung nur sehr, sehr langsam.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060$, 2990, 2960, 2925, 2860 (CH); 794, 775, 754. UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 224$ (4.77), 263 (3.74), 272 (3.86), 291 (3.98), 300 (3.88), 317 (3.00).

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3 bei 200 MHz): $\delta[\text{ppm}] = 7.96$ (d, $^3J = 9$ Hz, H-18), 7.69 (pseudo-t, $^3J = 7$ Hz, H-15 und H-14), 7.35 (m, 4 H), 7.10 (m, 3 H), 6.85 (d, $^3J = 8$ Hz, H-12), 1.91, 1.83, 1.27 und 0.72 (4 s, je 1 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 158.5$ (s, C-2), 149.6 (s, C-9), 148.8 (s, C-8), 139.1 (s, C-11), 133.6 (s, C-20), 131.1 (s, C-19), 128.7 (d, C-15), 128.2 (d, C-12 und C-14), 127.2 (d, C-13, C-16 und C-17), 126.1 (d, C-5 und C-6), 124.7 (d, C-18), 122.5 (d, C-4), 122.0 (d, C-7), 116.0 (s, C-10), 51.0 (s, C-3 und C-1), 28.3 (q, 2 CH_3 -3), 32.4 und 29.0 (2 q, 2 CH_3 -1).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Br}$ (391.4) Ber.: C 73.66 H 5.92

Gef.: C 73.93 H 5.92

0.4.8 2-[1'-Naphthylmethyliden]-1.1.3.3-tetramethylindan (88)

Zur Eliminierung wurden 1.34 g (4 mmol) Alkohol 96 in 40 ml Pyridin bei 0°C mit 3.0 ml (42 mmol) Thionylchlorid umgesetzt. Die Produktlösung wurde auf Eis gegossen, mit Ether extrahiert, dieser mit Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Umkristallisation aus Ethanol lieferte in 56% Ausbeute blaßgelbe raute-förmige Kriställchen mit Schmp. 139°C bis 141°C.
IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3055, 3015, 2982, 2963, 2920, 2855 (=CH); 1485, 781, 755.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 225 (4.83), 266 (3.75), 272 (3.90), 284 (3.95), 296 (3.84), 315 (3.01).$

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.42$ (mc, 11 arom. H), 6.82 (s, olefin. H), 1.57 und 1.10 (2 s, je 2 CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ (312.5) Ber.: C 92.26 H 7.74

Gef.: C 91.89 H 7.80

0.4.9 2-[1.1.1.3.3-tetramethyl-1'-naphthyl-methyliden]-1.1.3.3-tetramethylindan (100)

Im ausgeheizten 50ml-Schlenkkölbchen mit Magnetprüher wurde unter Stickstoff 1.17 g (3 mmol) Bromolefin 98 in einer Mischung aus 3 ml Toluol und 2 ml Benzol gelöst und danach im Eisbad gekühlt. Innerhalb von 5 Minuten wurden unter kräftigem Rühren 13 ml (6.5 mmol) n-Butyllithium in Benzol zugetropft. Dabei bildete sich eine klare, blutrote Lösung, die sich bei Raumtemperatur bereits nach 10 Minuten trübte. Die Lösungsmittel wurden nach einer Stunde Abreaktion an der Ölpumpe abgezogen und das verbliebene orangefarbene Öl in 2.5 ml Toluol aufgenommen. Eine davon abgezweigte $^1\text{H-NMR}$ -Probe verfärbte sich nach Zugabe von 0.1 ml d_5 -Tetrahydrofuran innerhalb von 40 Minuten schwarz. Ein Carboxylierungsversuch lieferte in der Säurefraktion nur Valeriansäure.

0.4.10 1.1.2.3.3-Pentamethyl-2-indanol (101)

In 100 ml absolutem Ether wurden 2.50 g (103 mmol) Magnesiumspane vorgelegt und durch Zutropfen von 6.0 ml (100 mmol) Methyljodid die Grignard-Verbindung hergestellt. Zu dieser Lösung tropfte man sehr langsam 9.40 g (50 mmol) des Ketons 85 in 100 ml Xylol, destillier-

te den Ether an der Lösungsmittelbrücke ab und ließ gleichzeitig weitere 100 ml Xylol eintropfen. Nach Rückflußkochen über Nacht wurde mit 200 ml eiskalter 1N Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und danach einrotiert. Die Umkristallisation aus hochsiedendem Petrolether lieferte farblose Nadelchen mit Schmp. 79°C bis 81.5°C in 79% Ausbeute. Der Siedepunkt lag bei etwa 100°C (Badtemp./12 Torr).

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3450$ (scharf, OH); 3065, 2982, 2960, 2865, (CH); 1480, 1450, 1383, 1102, 1070, 923, 754.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.02$ (s, 4 arom. H), 1.17 und 1.15 (2 s, je 2 CH_3), 1.07 (s, CH_3 -2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204.3) Ber.: C 82.30 H 9.86
Gef.: C 82.16 H 9.89

6.4.11 2-Methylen-1,1,3,3-tetramethylindan (102) durch Wittig-Reaktion

Im ausgeheizten 250ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer wurden unter Stickstoff 3.57 g (10 mmol) Triphenyl-methylphosphonium-bromid in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C gekühlt. Innerhalb von 25 Minuten wurden danach 20.0 ml (20 mmol) sec-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft. Nach einer zusätzlichen Stunde Rühren der orangen Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Stunden gerührt, die Lösung war hinterher blutrot. Im Zeitraum von 50 Minuten wurden anschließend bei etwa -50°C 36.0 ml (205 mmol) Hexamethyl-phosphorsäure-trisamid zugetropft, dabei färbte sich die Lösung schwarz und es fiel ein Niederschlag aus. Danach folgte die Lösung von 1.88 (10 mmol) Keton 85 in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran innerhalb 15 Minuten bei -60°C. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde mit tert.-Butanol solvolysiert, die Lösung erwärmte sich dabei. Die Aufarbeitung am nächsten Tag zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum einen Umsatz von etwa 60%.

6.4.12 2-Methylen-1,1,3,3-tetramethylindan (102) durch
Eliminierung

Dazu wurden 7.00 g (34 mmol) Alkohol 101 in 200 ml Pyridin bei 0°C mit 8.0 ml (113 mmol) Thionylchlorid versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die schwarze Produktlösung wurde auf 300 g Eis gegossen, mit Ether extrahiert und dieser mit Salzsäure (2N) und Natronlauge (2N) ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen und Trocknung über Natriumsulfat isolierte man in 98% Rohausbeute ein kastanienbraunes Öl. Bei der Destillation am Wasserstrahlvakuum ging das Produkt als farblose Flüssigkeit über, Sdp. 90°C bis 91°C bei 12 Torr; 70% Ausbeute.

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075, 3020, 2960, 2925, 2862 \text{ (CH)}; 1655 \text{ (C=C)}; 1483, 1362, 1027, 889, 755, 670.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 258 (2.88), 264 (3.09), 271 (3.14).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.03 \text{ (4 arom. H)}, 4.98 \text{ (s, olefin. CH}_2\text{)}, 1.32 \text{ (s, 4 CH}_3\text{)}.$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 14.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186.3) Ber.: C 90.26 H 9.74

Gef.: C 90.29 H 9.96

6.4.13 1-Methylen-2,2,3,3-tetramethylindan (103)

Bei der Herstellung des Olefins 101 wurde einer der Ansätze aus Versehen mit konzentrierter Salzsäure aufgearbeitet. Als Hauptprodukt fand sich daraufhin die umgelagerte Verbindung, die nach ihrem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert wurde. Sie geht bei der Destillation als höhersiedende Fraktion zwischen 107°C und 108°C über (14 Torr).

IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3065, 3035, 3020, 2960, 2925, 2860, 1645 \text{ (C=C)}; 1470, 1455, 1375, 1305, 875, 755, 755.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 223 (3.96), 250 (4.03), 271 (3.31), 278 (3.32), 286 (3.41), 294 (3.32).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.32 \text{ (mc, H-7)}, 7.10 \text{ (mc, 3 arom. H)}, 5.35 \text{ und } 4.87 \text{ (2 s, je 1 olefin. H)}, 1.09 \text{ und } 1.05 \text{ (2 s, je 2 CH}_3\text{)}.$

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 14.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186.3) Ber.: C 90.26 H 9.74

Gef.: C 90.10 H 9.69

6.4.14 Spiro[oxiran-2,2'-[1,1,3,3]-tetramethylindan] (104)

Von einer vorher hergestellten Peressigsäure-Lösung wurden 90 ml (0.60 mol) im Eisbad gekühlt und 14.0 g (75 mmol) Olefin 102 langsam zugetropft. Nach der Abreaktion wurde die zweite Hälfte der Peressigsäure-Lösung zugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, einige Stunden zur Hydrolyse stehengelassen, mit Ether extrahiert, mit Natronlauge (2N) und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach scharfem Einrotieren wurde aus tiefsiedendem Petrolether das Produkt in mehreren Fraktionen erhalten; Ausbeute 71%, Schmp. 58°C bis 59°C.

IR (KBr): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3025, 2982, 2960, 2921, 2860 (\text{CH}); 1490, 1448, 1367, 1097, 944, 930, 840, 755.$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.09 (\text{s}, \text{C}_6\text{H}_4), 2.68 (\text{s}, \text{OCH}_2), 1.22$ und $1.05 (2 \text{ s}, \text{je } 2 \text{ CH}_3).$

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202.3) Ber.: C 83.12 H 8.97

Gef.: C 83.08 H 8.80

6.4.15 2-Acetoxy-2-bromomethyl-1,1,3,3-tetramethylindan (105)

Im 250ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff 7.0 g (35 mmol) Oxiran 104 und 7.4 g (35 mmol) Tetra-ethylammoniumbromid in 75 ml Chloroform gelöst ¹³³). Bei Raumtemperatur wurden 3.4 ml (45 mmol) Acetylbromid zugetropft und anschließend eine Nacht gerührt. Die Lösung färbte sich dabei rasch schwarzbraun. Zur Aufarbeitung goß man in eine Mischung aus 50 ml Ethanol und 50 ml Natronlauge (2N) und etherte aus. Nach Durchschütteln mit Salzsäure (2N), Natriumcarbonatlösung (2N) und Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet. Die Abrotation lieferte 10.5 g (93%) Rohprodukt. Bei der Umkristallisation aus Ethanol fiel das Produkt in feinen, verfilzten, farblosen Nadelchen vom Schmp. 163°C bis 165°C an.

IR (KBr): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3000, 2982, 2962, 2930, 2870 (\text{CH}); 1743 (\text{C=O}); 1250, 1238, 1191, 1025, 761.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 211 (4.71), 215 (4.67), 251 (3.57), 258 (3.85), 264 (4.06), 271 (4.09).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.10$ und $7.05 (2 \text{ pseudo-s}, \text{C}_6\text{H}_4), 4.33 (\text{s}, \text{breit}, \text{CH}_2\text{Br}), 1.97 (\text{s}, \text{Acetoxy-CH}_3), 1.43$ und $1.37 (2 \text{ s}, \text{je } 2 \text{ CH}_3).$

$C_{16}H_{21}BrO_2$ (325.2) Ber.: C 59.09 H 6.54
Gef.: C 59.39 H 6.57

6.4.16 1,1,2,3-Tetramethylinden

Diese Verbindung ließ sich bei der Umsetzung des Oxirans 104 mit Acetylbromid bei erhöhter Temperatur isolieren. Sie destillierte bei $115^{\circ}C$ bis $120^{\circ}C$ (Badtemp./10 Torr) vor dem Halohydrin 106 als klare Flüssigkeit über.

IR (Film): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 3063, 3019, 2960, 2920, 2863$ (CH); 1638 (C=C); $1473, 1454, 1020, 750$.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max}[nm](\lg \epsilon) = 207$ (4.30), 212 (4.29), 218 (4.25), 225 (4.11), 262 (4.05), 294 (3.20).

1H -NMR (CCl_4): $\delta[ppm] = 7.04$ (s, C_6H_4), 1.95 und 1.80 (2 nicht aufgelöste q, CH_3-2 und CH_3-3), 1.12 (s, 2 CH_3-1).

Die gleiche Substanz wurde auch bei einigen anderen Umsetzungen als Nebenprodukt gefunden.

6.4.17 2-Hydroxy-2-bromomethyl-1,1,3,3-tetramethylindan (106)

Zu 10 ml (135 mmol) Acetylbromid in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde langsam die Lösung von 8.10 g (40 mmol) Oxiran 104 in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff zugetropft und über Nacht gerührt. Nach Zugabe weiterer 5 ml (62 mmol) Acetylbromid ließ man einen weiteren Tag bei Raumtemperatur reagieren, gab dann 100 ml Natronlauge (2N) zu und rührte einige Stunden kräftig durch. Die Wasserphase wurde ausgeethert, die vereinten organischen Phasen neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das farblose Rohprodukt destillierte zwischen $170^{\circ}C$ und $171^{\circ}C/12$ Torr über und lieferte aus Pentan in 44% Ausbeute farblose Nadeln vom Schmp. $75^{\circ}C$. In den Vorläufen wurde 1,1,2,3-Tetramethylinden als Nebenprodukt abgetrennt.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 3545$ (scharf, OH); $3070, 3040, 3020, 2970, 2960, 2865$ (CH); $1481, 1450, 1370, 1072, 759$.

1H -NMR (CCl_4): $\delta[ppm] = 7.05$ (s, C_6H_4), 3.75 (s, CH_2Br), 2.12 (s, OH), 1.37 und 1.27 (2 s, je 2 CH_3).

$C_{14}H_{19}BrO$ (283.2) Ber.: C 59.38 H 6.76

Gef.: C 59.80 H 6.78

6.4.18 2-(Bromomethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (107) aus
dem Halohydrin 106

Vom Halohydrin 106 wurden 7.80 g (28 mmol) nach der Methode von E. Lattke¹¹⁾ umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in 100 ml konzentrierter Salzsäure und 200 ml Wasser eingegossen und mit Ether extrahiert. Nach Waschen mit 100 ml Salzsäure (2N), 100 ml Wasser und Trocknung über Natriumsulfat wurde am Wasserstrahlvakuum destilliert. Zwischen 146°C und 148°C (Badtemp./12 Torr) ging ein farbloses Öl über (Ausbeute 41%), das aus Petrolether farblose Nadeln lieferte, Schmp. 58°C. Diese färbten sich am Licht schnell dunkelbraun. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075, 3020, 2965, 2930, 2863 (\text{CH}); 1630 (\text{C}=\text{C}); 1588, 1485, 790, 762$.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\lg \epsilon) = 258 (2.85), 264 (3.07), 272 (3.15)$.
 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.15 (\text{s}, \text{C}_6\text{H}_4), 6.16 (\text{s}, \text{olefin. H}), 1.55$
und $1.35 (2 \text{ s, je } 2 \text{ CH}_3)$.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 14.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}$	(265.2)	Ber.: C 63.41 H 6.46
		Gef.: C 63.47 H 6.45

6.4.19 2-(Bromomethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (107) aus
dem Ester 105

Im 11-Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 20.0 g (62 mmol) des Esters 105 in 0.30 l Ethanol gelöst und mit 0.30 l konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach Rückflußkochen bei 130°C über Nacht wurde mit Ether extrahiert, mit Natriumcarbonatlösung (2N) neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt (13.0 g) wurde am Wasserstrahlvakuum destilliert, da aus Petrolether nur sehr zögernde Kristallisation erfolgte. Es ließen sich 5.80 g (36%) Olefin mit Sdp. 142°C bis 150°C bei 12 Torr isolieren.

6.4.20 2-(Lithiomethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan (110)

$^1\text{H-Probe}$:

Im Schlenkkolben wurden unter Stickstoff 500 mg (1.9 mmol) des Bromolefins 107 vorgelegt und bei -78°C mit 3.0 ml (3.9 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Erst nach vier Tagen bei Raumtem-

peratur hatte sich ein sehr feiner weißer Niederschlag in gelber Lösung gebildet. Das Hexan wurde bei 1.5 Torr abgezogen und der Rückstand in absolutem Tetrahydrofuran aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_3\text{-THF}$): $\delta[\text{ppm}] = 7.06$ (s, C_6H_4), 6.53 (s, olefin. H), 1.35 und 1.23 (2 s, je 2 CH_3).

^{13}C -Probe:

Im ausgeheizten 100ml-Schlenkolben mit Magnetrührer wurden 0.79g (3.0 mmol) Bromolefin 107 in 3 ml Toluol gelöst und im Eisbad abgekühlt. Nach dem zügigen Zutropfen von 6.5 ml (3.3 mmol) n-Butyllithium in Benzol wurde drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach hatte sich ein weißer Salzniederschlag abgeschieden. Eine Probe von 2.8 ml wurde mit 0.2 ml $\text{d}_6\text{-Benzol}$ versetzt und zum ^{13}C -NMR ans XL-100 gegeben. Bei einem zweiten Ansatz wurde unter Argon gearbeitet und das Bromolefin zur vorgekühlten n-Butyllithium-Lösung getropft. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wurde das Benzol an der Ölpumpe abgezogen und der Rückstand unter Trockeneiskühlung in 3.0 ml $\text{d}_3\text{-THF}$ aufgenommen. Diese Probe verfärbte sich rasch von Oliv nach Rotbraun.

In beiden Fällen wurden keine interpretierbaren Spektren erhalten.

6.4.21 2-(1,1,3,3-Tetramethylindanylidene)-essigsäure (111)

Nach Carboxylierung der Lithiumverbindung 110 mit Trockeneis in Tetrahydrofuran-Suspension wurde die Säure 111 über die Natronlauge-phase isoliert. Die Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gab farblose, glitzernde Plättchen mit Schmp. 199°C bis 201°C in 30% Ausbeute.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3200$ bis 2500 (breites CO_2H); 3020, 2963, 2930, 2865 (CH); 1695 (C=O); 1648 (C=C); 1412, 1260, 1227, 762.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 10.8$ (breites s, Carbonsäure-H), 7.17 (mc, C_6H_4), 5.93 (s, olefin. H), 1.62 und 1.40 (2 s, je 2 CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber.: C 78.23 H 7.88

Get.: C 78.30 H 7.80

6.4.22 1-(1,1,3,3-Tetramethylindanylidene)-3,3-dimethyl-2-butanon

112

Im Schlenkkölbchen wurden unter Stickstoff 2.0 ml (15 mmol) Pivalinsäureanhydrid im Eisbad vorgelegt und 6.5 ml (2 mmol) Benzol-

lösung der Lithiumverbindung 110 unter kräftigem Rühren aus der Pipette zugetropft. Zur Hydrolyse des Anhydridüberschusses wurde einen Tag lang mit 15 ml Natronlauge (2N) verrührt. Die Etherextraktion lieferte 0.37 g hellgelbes Öl als Rohprodukt. Dieses wurde bei 0.01 Torr destilliert und gab 0.14 g (30%) noch nicht ganz sauberes Produkt, Sdp. 95°C bis 105°C (Badtemp.).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.07$ (breites s, C_6H_4), 6.44 (s, olefin. H), 1.50 und 1.37 (2 s, je 2 CH_3), 1.15 (s, 3 CH_3); Fremdsignale bei 1.43 und 1.28 (je 1 s).

6.4.23 (2-Hydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanyl)-acetonitril (108)

Im ausgeheizten 250ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer wurde unter Stickstoff 1.0 ml trockenes Acetonitril (20 mmol) in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran auf -70°C abgekühlt. Innerhalb von 25 Minuten folgten dann unterhalb -55°C 20 ml (20 mmol) sec-Butyllithium in Pentan. Dabei trat schnell ein ockerfarbener, sehr dicker Salzniederschlag auf. Nach einer Stunde Rühren bei -70°C wurde die Lösung von 3.76 g (20 mmol) Keton 85 in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran im Laufe von 20 Minuten eingetropft. Der Niederschlag löste sich dabei wieder auf. Nach eineinhalb Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Nach der Hydrolyse mit 50ml eisgekühlter Salzsäure (2N) wurde mit dreimal 40 ml Ether extrahiert, mit 25 ml Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einrotieren kristallisierten 4.6 g Rohprodukt in der Kälte aus. Die Umkristallisation aus 40 ml n-Butanol lieferte in drei Fraktionen das Produkt in zentimeterlangen, hexagonalen, farblosen Kristallen; Ausbeute 3.12 g (68%), Schmp. 159°C bis 161°C.

Ein späterer Ansatz mit n-Butyllithium lieferte 65% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3560$ (scharf, OH); 3075, 3045, 3030, 2985, 2965, 2930, 2865 (CH); 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1590, 1485, 1450, 1386, 1371, 1068, 1028, 765.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg\epsilon) = 211(4.31)$, 214(4.26), 250(2.63), 257(2.85), 263.5(3.01), 270.5(3.03).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3$): $\delta[\text{ppm}] = 7.17$ (s, C_6H_4), 2.63 (s, 1 CH_2), 1.93 (s, breit, OH), 1.42 und 1.30 (2 s, je 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 147.6$ (s, C-8 und C-9), 128.0 (d, C-5 und

C-6), 122.6 (d, C-4 und C-7), 118.3 (s, C-11), 84.2 (s, C-2), 50.2 (s, C-1 und C-3), 20.1 (t, C-10), 23.4 (q, CH_3 -3'), 22.2 (q, CH_3 -1').
 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber.: C 78.56 H 8.35 N 6.11
 Gef.: C 78.74 H 8.45 N 5.90

0.4.24 2-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanylidene)-acetonitril (109)
durch Wasserabspaltung

Im ausgeheizten 100ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff 10 ml destilliertes Dimethylformamid unter Eisbadkühlung mit 1.25 ml (15 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.85 g Alkohol/Olefinmischung, von einem früheren Ansatz, gelöst in weiteren 10 ml Dimethylformamid innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Es wurde dann 48 Stunden auf 85°C erhitzt und zur Aufarbeitung mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach Etherextraktion und Einrotieren blieben 1.64 g Rohprodukt als Kristallgrieß zurück. Bei der Umkristallisation aus hochsiedendem Petrolether fiel das Edukt als erste Fraktion aus (0.55 g); danach folgten insgesamt 0.77 g Olefin (ca. 44% Ausbeute) in Form von farblosen Quadern, Schmp. 98°C bis 102°C.

0.4.25 2-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanylidene)-acetonitril (109)
aus dem Bromolefin 107

Es wurden 1.50 g Natriumcyanid (31 mmol) und 2.70 g Kupfer(I)-cyanid (30 mmol) bei 90°C in 15 ml Dimethylformamid unter kräftigem Rühren gelöst. Zu der hellgrünen, klaren Natriumdicyanocupratlösung wurden 2.65 g (10 mmol) Bromolefin 107 zugegeben und danach 23 Stunden lang auf 150°C erhitzt. Die schwarze Reaktionslösung trennte sich in der Kälte in zwei Phasen. Zur Aufarbeitung wurde in 50 ml Wasser gegossen und mit dreimal 25 ml Ether extrahiert. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Einrotieren verblieben 2.1 g olivbraunes Öl aus Lösungsmittel, Produkt und 1,2,3,3-Tetramethylinden. Eine erste Destillation am Wasserstrahlvakuum lieferte zwischen 125°C und 145°C 0.07 g des Umlagerungsproduktes und darüber 0.83 g des Cyano-olefins 109; Sdp. 175°C/12 Torr, Gesamtausbeute 0.66 g (31%). Beim weiteren Trocknen über Phosphorpentoxid wurde die Verbindung

sogar fest, Schmp. 77°C bis 91°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3030, 2965, 2920, 2860 (\text{CH}); 2215 (\text{C}\equiv\text{N}); 1636 (\text{C}=\text{C}); 1460, 1450, 1365, 1024, 825, 770, 761, 675.$

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\lg \epsilon) = 212 (4.30), 222 (4.17), 235 (\text{sh}, 3.79), 251 (2.99), 257 (2.97), 265.5 (3.06), 273 (3.20), 292 (\text{sh}, 2.59).$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.15$ (schmales m, C_6H_4), 5.35 (s, olefin. H), 1.62 (s, 2 CH_3), 1.35 (s, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 15.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$	(211.3)	Ber.: C 85.26 H 8.11 N 6.63
		Gef.: C 85.18 H 8.18 N 6.39

6.4.26 α -Lithio- α -(1,1,3,3-tetramethyl-2-indanylidene)-acetonitril (113)

Unter Argon wurden in ein ausgeheiztes $^{13}\text{C-NMR}$ -Rohr ($\phi = 12 \text{ mm}$) aus dem Schlenkrohr vorsichtig 0.08 g (2.5 mmol) Vinylolithium bzw. [^6Li]-Vinylolithium eingewogen. Nach Überführung des NMR-Rohrs in ein großes Arbeits-Schlenkrohr wurden, unter Außenkühlung an Trockeneis und kräftigem Argonstrom, 2.7 ml absolutes d_8 -Tetrahydrofuran zupipettiert. Anschließend folgte vorsichtig die Zugabe von 0.30 g (1.4 mmol) Nitril $\frac{109}{00}$ in kleinen Portionen. Während der Auflösung des Nitrils bei -78°C trat sofort eine starke Gasentwicklung ein. Nach weiteren 10 Minuten Abreaktion bei Raumtemperatur und Zugabe von Tetramethylsilan wurde mit einem Gummistopfen gut verschlossen und im Schlenkrohr bis zur Messung aufbewahrt.

$^{13}\text{C-NMR}$: Tabelle 15.

Zur Darstellung der Lithiumverbindung wurden einige Vorversuche im NMR-Maßstab durchgeführt.

a) In 0.4 ml Benzol wurden 41 μl (0.3 mmol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit 4.9 mg Lithium-Metall und 3 μl 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin vorgelegt. Das für die weitere Umsetzung notwendige α -Silyl-methylolithium bildete sich dabei bei Raumtemperatur nicht (mehrere Wochen gelagert und regelmäßig kontrolliert).

b) Wie unter a), diesmal aber in 0.3 ml d_8 -Tetrahydrofuran erfolgte ausschließlich Kupplung zum 1,2-Di(trimethylsilyl)-ethan.

Zur Linienformanalyse wurden die folgenden Signale benutzt:

C-3 bei 1270 Hz (50.3 ppm), C-1 bei 1230 Hz (48.7 ppm); CH_3 -3 bei

825 Hz (32.6 ppm) und CH_3 -1 bei 758 Hz (30.1 ppm), diese zeigten keine größere Temperaturabhängigkeit.

Koaleszenztemperaturen:

C-1/C-3: ca. -66°C ; CH_3 : $-65 (\pm 1)^\circ\text{C}$.

Tabelle 22: Geschwindigkeitskonstanten k der Diastereotopomerisierung im ^{13}C -NMR bei der Vinylolithiumverbindung 113 in Tetrahydrofuran^{a)}

Temp [$^\circ\text{C}$]	$k \pm \Delta k$ [s^{-1}]	Konz. [mol/l]	Temp [$^\circ\text{C}$]	$k \pm \Delta k$ [s^{-1}]	Konz. [mol/l]
-50.0	380.0 ± 20.0^b	---	-68.3	60.0 ± 4.0^b	0.5
-50.6	350.0 ± 50.0	---	-68.3	50.0 ± 3.0	0.5
-55.2	310.0 ± 40.0^b	0.5	-70.7	45.0 ± 2.0	0.9
-55.2	320.0 ± 30.0	0.5	-73.0	25.0 ± 3.0	---
-60.1	170.0 ± 15.0^b	0.9	-77.0	22.0 ± 5.0^b	0.9
-60.1	165.0 ± 15.0	0.9	-77.0	20.0 ± 4.0	0.9
-65.3	120.0 ± 20.0^b	0.5	-80.8	14.0 ± 3.0	---
-65.3	100.0 ± 10.0	0.5	-80.8	14.0 ± 5.0^b	---
-66.8	75.0 ± 5.0^b	0.5	-80.8	11.0 ± 4.0	---
-66.8	70.0 ± 5.0	0.5			

Fehler in $T = \pm 1.0^\circ\text{C}$; a) bei -50.6°C wurde in Diethylether gemessen b) CH_3 -Koaleszenz, alle weiteren Werte stammen von der C-1/C-3-Koaleszenz

Proben ohne Konzentrationsangabe waren vermutlich 0.5 M.

6.4.27 α -Deuterio- α -(1,1,3,3-tetramethyl-2-indanylidene)-acetonitril
(114)

Eine der ^{13}C -NMR-Proben der Lithiumverbindung 113 wurde unter Stickstoff an Trockeneis abgekühlt und vorsichtig mit 0.3 ml (8 mmol) Methanol-[OD] versetzt. Nach Umschütteln des hellbraunen Gels blieb das ganze über Nacht bei Raumtemperatur stehen und erst danach wurde

in 30 ml Ether aufgenommen. Waschen mit Wasser, Trocknung über Natriumsulfat und Abrotieren lieferte ein braunes Öl, das in der Kälte kristallisierte: 0.22 g (75% Ausbeute), Schmp. 84°C bis 88°C. Im ^1H -NMR-Spektrum sind praktisch keine Olefinsignale mehr sichtbar, das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt bei 91.1 ppm das erwartete Triplett-Signal ($^1J_{\text{CD}} = 26.4 \text{ Hz}$).
 ^{13}C -NMR: Tabelle 15.

6.5 Cyclopentansysteme

6.5.1 N-(2,2,5,5-Tetramethyl-cyclopentyliden)-methylamin (120)

In Analogie zur Indanverbindung 54 wurden in einer ausgeheizten Apparatur aus 100ml-Dreihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer unter Stickstoff 30 ml Toluol vorgelegt und 13 ml (277 mmol) Methylamin bei -78°C einkondensiert. Eine Lösung von 2.87 g (20 mmol) des Ketons 84 in 10 ml Toluol wurde langsam zuge- tropft und danach folgten, ebenfalls mit 10 ml Toluol verdünnt, 5.6 ml (51 mmol) Titan-tetrachlorid. Es bildete sich ein dicker Salznie- derschlag, der das Rühren praktisch unmöglich machte. Es wurde lang- sam auf Raumtemperatur aufgetaut und mit einem Glasstab gut durchmischt. Nach 2 Stunden Rückflußkochen bei etwa 130°C wurde ge- filtert, der Rückstand viermal mit je 10 ml Ether digeriert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Wegen der erwarteten hohen Flüchtigkeit des Produktes wurden die Lösungs- mittel an der Brücke abdestilliert. Das Toluol konnte dabei jedoch erst am Wasserstrahlvakuum entfernt werden, die Vorlage wurde dabei mit Eis gekühlt. Da die Trennung nur unvollständig war, wurde das Imin mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, im Basischen rasch wieder freigesetzt und das Rohprodukt (0.21 g, 7%) für die Analyse nochmals im Huisgenkölbchen destilliert. Dies lieferte jedoch immer noch keine saubere Substanz; die Angabe eines Siedebereiches ist nicht verläßlich möglich.

^1H -NMR (CCl_4): δ [ppm] = 3.25 (s, N-CH_3), 1.58 (s, 2 CH_2), 1.21 und 1.00 (2 s, je 2 CH_3).

6.5.2 1-Benzyl-2,2,5,5-tetramethylcyclopentanol(1) (121)

In einer ausgeheizten Apparatur aus 250ml-Dreihalskolben, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff 1.0 g (41 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml absolutem Ether vorgelegt. Nach Aktivierung mit einem Tropfen Brom wurden 4.8 ml (42 mmol) Benzylchlorid in 10 ml Ether innerhalb einer halben Stunde zugetropft und danach noch eine weitere halbe Stunde im Wasserbad gewärmt. Eine Lösung von 3.2 g (23 mmol) Keton 84 in 10 ml destilliertem Xylol wurde nun in 10 Minuten zugegeben. Über eine aufgesetzte Brücke wurde anschließend der Ether abdestilliert und gleichzeitig 75 ml Xylol zugetropft. Nach 45 Std. bei 160°C wurde auf 0.3 l eisgekühlte Salzsäure (2N) gegossen, ausgeethert, neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Einrotieren lieferte 5.79 g Rohprodukt, welches laut ¹H-NMR-Spektrum noch etwas Edukt enthielt. Zur Reinigung wurden die Produkte mehrerer Ansätze vereinigt und chromatographiert. Eine Säule von 4.5 cm Durchmesser wurde 15 cm hoch mit Kieselgel gefüllt und mit 7.40 g Rohprodukt in hochsiedendem Petrolether beschickt. Die Elution lieferte 3.88 g sauberen Alkohol 121, 0.97 g Diphenylethan und 3.70 g sonstige Nebenprodukte. Eine Analysenprobe destillierte bei 146°C bis 147°C (12 Torr), gab aber keine ganz richtigen Werte.

¹H-NMR (CCl₄): δ[ppm] = 7.20 (mc, C₆H₅), 2.73 (s, Benzyl-CH₂), 1.52 (mc, 2 CH₂), 1.30 (s, OH), 1.15 und 0.77 (2 s, je 2 CH₃).

C ₁₆ H ₂₄ O	(232.4)	Ber.: C 82.70 H 10.41
		Gef.: C 83.23 H 10.17

6.5.3 1-[α-Bromobenzyl]-2,2,5,5-tetramethylcyclopentanol(1) (122)

Im 250ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 1.90 g (8.2 mmol) Alkohol 121 und 1.80 g (10.1 mmol) N-Bromsuccinimid in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Di-azoisobutyronitril wurde die Reaktion auf dem Dampfbad vorsichtig ausgelöst. Zur vollständigen Umsetzung wurde 50 Minuten lang weitergewärmt. Da ein ¹H-NMR-Rohspektrum nur etwa 70% Umsatz anzeigte, wurde die Prozedur mit 1.00 (5.6 mmol) N-Bromsuccinimid nochmals wiederholt. Es konnte dann aber nur ein Gemisch zurückisoliert werden, dessen Auftrennung nicht gelang (Rohauslage: 3.5 g).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta[\text{ppm}] = 7.08$ (s, C_6H_5), 1.55 (s, 2 CH_2), 1.33, 1.21, 1.07 und 0.58 (4 s, je 1 CH_3).

6.5.4 1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethylcyclopentyl-acetonitril (123)

Im ausgeheizten 100ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer wurde nach Literaturvorbild ¹³⁸⁾ unter Stickstoff 1.6 ml (31 mmol) absolutes Acetonitril in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -70°C gekühlt. Innerhalb 20 Minuten wurde anschließend das n-Butyllithium in Hexan (17.9 ml, 25 mmol) unterhalb -55°C zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei -78°C wurde dann 3.51 g (25 mmol) Keton 84 zuge- tropft (Lösung in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran, Zutropfdauer: 25 Minuten). Nach Stehen bei Raumtemperatur wurde am nächsten Tag auf 100 ml eiskalte Salzsäure (2N) gegossen, dreimal mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel verblieben 3.60 g Rohprodukt. Die Umkristallisation aus tiefsiedendem Petrolether lieferte die Analysensubstanz mit Schmp. 68.5°C bis 69°C in Form feiner, farblos- er Nadelchen.

IR (KBr): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3495$ (scharf, OH); 3000, 2980, 2940, 2870 (CH); 2255 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1468, 1390, 1375, 1215, 1110, 1045.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.45$ (s, $\text{CH}_2\text{-CN}$), 1.9 (breites s, OH), 1.61 und 1.57 (2 mc, 2 CH_2), 1.09 und 1.08 (2 s, je 2 CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ (181.3) Ber.: C 72.88 H 10.56 N 7.73

Gef.: C 72.83 H 10.42 N 7.79

6.5.5 α -(2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyliden)-acetonitril (124)

Im ausgeheizten 250ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden unter Stickstoff 100 ml Pyridin und 3.29 g (18 mmol) Alkohol 123 vorgelegt und im Eisbad abge- kühlt. Unter Rühren wurde dann mit 4.7 ml (66 mmol) Thionylchlorid unterhalb 10°C versetzt ¹²³⁾. Nach Rühren über Nacht wurde auf 100 g Eis gegossen, mit Ether extrahiert, mit Salzsäure (2N) das ver- schleppte Pyridin entfernt, neutralgewaschen und über Magnesium- sulfat getrocknet. Das Rohprodukt (2.24 g) wurde zuerst am Hochva-

kuum destilliert und lieferte unterhalb 100°C 0.91 g (31%) glasklare Flüssigkeit von charakteristisch frischem Geruch. Eine Analysenprobe wurde nochmals am Wasserstrahlvakuum fraktioniert (Sdp. etwa 125°C/Badtemp. bei 12 Torr); der Kohlenstoffwert der Analyse lag jedoch um 2.7% zu niedrig.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): δ [ppm] = 5.10 (s, olefin. H), 1.62 (mc, 2 CH_2), 1.33 und 1.08 (2 s, je 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCCl_3): δ [ppm] = 189.1 (m, C-1), 117.1 (s, C-7), 88.5 (d, $^1\text{J} = 170$ Hz, C-6), 46.1 (m, C-2), 44.6 (m, C-5), 39.3 (tsept, $^1\text{J} = 133$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz, C-3); 37.5 (tsept, $^1\text{J} = 129$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz, C-4), 28.7 (qq, $^1\text{J} = 127$ Hz, $^3\text{J} = 4$ Hz, CH_3 -2), 27.2 (qq, $^1\text{J} = 127$ Hz, $^3\text{J} = 4$ Hz, CH_3 -5).

6.6 Vinylolithium

6.6.1 $^6\text{Li}^-$ -n-Butyllithium

Unter Argon wurden zu 30 ml absolutem Pentan 1.20 g (0.2 mol) $^6\text{Lithium-Metall}$ innerhalb einer knappen Stunde in sehr kleinen Stückchen eingeschipselt. Unter Außenkühlung im Wasserbad folgte das Zutropfen von 10.4 ml (0.1 mol) n-Butylchlorid über einen Zeitraum von 35 Minuten. Anschließend mußte noch eine Stunde unter Kühlung gerührt werden und erst danach konnte die violette Aufschlammung unbeaufsichtigt 20 Stunden bei Raumtemperatur weiterreagieren. Nach dem Abfritten des Lithiumchlorids und Nachwaschen mit Pentan wurde der Gehalt der Lösung mit einer geeichten Kapillare NMR-spektroskopisch durch Integration des Hochfeld-Methylengruppen-Signals bestimmt; Ausbeute ca. 35 ml (60%) 1.7 M Lösung (Lit.¹²⁾ 53% bis 66%).

6.6.2 Tetravinylzinn

Im ausgeheizten 250ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer wurden unter Stickstoff 5.65 g (233 mmol) trockene Magnesiumspäne in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Vinylgrignardverbindung wurde innerhalb einer Stunde durch Zutropfen von 16.7 ml (233 mmol) Vinylbromid in 15 ml Tetrahydrofuran hergestellt. Die Reaktion mußte mit einem Tropfen Brom gestartet werden. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden

innerhalb 6 Minuten 4.75 ml (41 mmol) Zinntetrachlorid zu der grauweißen Aufschlämmung getropft und anschließend 20 Stunden rückflußgekocht. Zur Aufarbeitung wurde mit 40 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation lieferte zwischen 156°C und 158°C das Produkt als klare Flüssigkeit von charakteristisch frischem Geruch; Ausbeute 4.74 g (51%); Lit. ¹⁴²⁾ 74%, Sdp. 160°C bis 163°C.

6.6.3 [⁶Li]-Vinylolithium (7)

Im ausgeheizten 100ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wurden 1.9 ml (10 mmol) Tetravinylzinn vorgelegt und mit 15 ml absolutem Pentan verdünnt. Innerhalb einer halben Stunde folgte dann das Zutropfen von 10.5 ml (20 mmol) [⁶Li]-n-Butyllithium. Das Produkt schied sich dabei allmählich als feiner farbloser Niederschlag ab. Nach zwei Stunden Alterung wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum getrocknet und im Schlenkrohr gelagert; Ausbeute etwa 90%; Lit. ¹⁴³⁾ keine Ausbeuteangabe.

7. Literatur

- 1) C. G. McCarty in S. Patai, The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond, S. 373f, Interscience, London 1969.
- 2) H. O. Kalinowski und H. Kessler, Topics Stereochem. 7, 295 (1973).
- 3) D. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron 23, 3723 (1967).
- 4) M. Raban und E. Carlson, J. Am. Chem. Soc. 93, 685 (1971).
- 5) D. Y. Curtin und J. W. Hausser, J. Am. Chem. Soc. 83, 3474 (1961).
- 6) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Am. Chem. Soc. 88, 2775 (1966).
- 7) G. E. Hall, W. J. Middleton und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 93, 4778 (1971).
- 8) W. G. Herkstroeter, J. Am. Chem. Soc. 95, 8686 (1973).
- 9) E. Lattke, Dissertation, München 1976.
- 10) R. Knorr und E. Lattke, Tetrahedron Lett. 1977, 3969.
- 11) R. Knorr, E. Lattke und E. Rappke, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1207.
- 12) D. Seebach, R. Hässig und J. Gabriel, Helv. Chim. Acta 66, 308 (1983).
- 13) T. L. Brown, Acc. Chem. Res. 1, 23 (1968).
- 14) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3244 (1968).
- 15) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 91, 1057 (1969).
- 16) R. Waack und P. E. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 87, 1183 (1965).

- 17) P. West, R. Waack und J. I. Purmont, J. Am. Chem. Soc. 92, 840 (1970).
- 18) P. West und R. Waack, J. Am. Chem. Soc. 89, 4395 (1967).
- 19) R. R. Schmidt, J. Talbiersky und P. Russegger, Tetrahedron Lett. 1979, 4277.
- 20) P. Caramella und K. N. Houk, Tetrahedron Lett. 1981, 819.
- 21) L. M. Jackman in L. M. Jackman und R. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 244, Academic Press, New York 1975.
- 22) vgl. Lit ¹⁾ S. 363f.
- 23) J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970).
- 24) I. O. Sutherland, Annu. Rep. Nucl. Magn. Res. Spectr. 4, 71 (1971).
- 25) D. Y. Curtin und C. G. McCarty, Tetrahedron Lett. 1962, 1269.
- 26) D. A. Dawson, G. K. Hamer und W. F. Reynolds, Can. J. Chem. 52, 39 (1974).
- 27) G. R. Wiley und S. I. Miller, J. Org. Chem. 37, 767 (1972).
- 28) H. A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, Tetrahedron Lett. 1963, 697.
- 29) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967).
- 30) H. Kessler und D. Leibfritz, Chem. Ber. 104, 2143 (1971).
- 31) M. Raban, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1415.
- 32) G. Isaksson, J. Sandström und I. Wennerbeck, Tetrahedron Lett. 1967, 2233.
- 33) Y. Shvo, E. C. Taylor und J. Bartulin, Tetrahedron Lett. 1967, 3259.

- 34) N. F. Marullo und E. H. Wagener, J. Am. Chem. Soc. 88, 5034 (1966).
- 35) N. F. Marullo und E. H. Wagener, Tetrahedron Lett. 1969, 2555.
- 36) J. C. Jochims, J. Lambrecht, U. Burkert, L. Zsolnai und G. Huttner, Tetrahedron 40, 893 (1984).
- 37) S. Dayagi und Y. Degani in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, Bd. 7, S. 61, Wiley/Interscience, London 1970.
- 38) M. Hintermeyer, Diplomarbeit Univ. München 1981.
- 39) A. Haller und R. Cornubert, C. R. Acad. Sci. 158, 298 (1914).
- 40) H. Weingarten, J. P. Chupp und W. A. White, J. Org. Chem. 32, 3246 (1967).
- 41) C. P. Klages und J. Voß, J. Chem. Research 1977, 146.
- 42) H. O. House, W. C. Liang und P. D. Weeks, J. Org. Chem. 39, 3102 (1974).
- 43) R. Bosl, Arbeitsbericht zum Forschungspraktikum, 1984.
- 44) K. Fries, Liebigs Ann. Chem. 346, 128 (1906).
- 45) R. Adams und A. A. Albert, J. Am. Chem. Soc. 64, 1475 (1942).
- 46) H. J. Sommer und L. L. Jackson, J. Org. Chem. 35, 1588 (1970).
- 47) H. J. Sommer, H. Lipp und L. L. Jackson, J. Org. Chem. 36, 824 (1971).
- 48) B. C. Challis und A. R. Butler in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, Bd. 4, S. 277, Wiley/Interscience, London 1968.
- 49) A. H. Lewin und T. Cohen, J. Org. Chem. 32, 3844 (1967).
- 50) M. Schulte-Frohlinde und H. Blume, Z. Phys. Chem. N. F. 59, 299 (1968).

- 51) H. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956).
- 52) Erstellt nach G. Binsch, Topics in Stereochemistry 3, 97 (1968).
- 53) G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. 92, 445 (1980).
- 54) Herrn Prof. G. Binsch sei für die Überlassung des Programmes gedankt.
- 55) M. Charton, Prog. Phys. Org. Chem. 13, 119 (1981).
- 56) J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. Lopez und R. W. Taft, J. Org. Chem. 44, 4766 (1979).
- 57) S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 1 (1973).
- 58) S. Andreades, J. Org. Chem. 27, 4163 (1962).
- 59) W. H. Dawson, D. H. Hunter und Ch. J. Willis, J. C. S. Chem. Commun. 1980, 874.
- 60) K. Park und G. Binsch,
BASIC-Version des Programms ACTPAR.
- 61) M. Yoshida und M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 52, 3471 (1979).
- 62) J. J. Worman und E. A. Schmidt, J. Org. Chem. 35, 2463 (1970).
- 63) F. S. Guziec und C. A. Moustakis, J. C. S. Chem. Commun. 1984, 63.
- 64) W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd und R. M. Campbell, J. C. S. Perkin II 1976, 1501.
- 65) J. Bjorgo, D. R. Boyd, W. B. Jennings, P. M. Muckett und L. C. Waring, J. Org. Chem. 42, 3700 (1977).
- 66) J. Mehlstäubl, Diplomarbeit Univ. München 1981.
- 67) W. B. Jennings und D. R. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 94, 7187 (1972).

- 68) U. Schmidt und P. Grafen, Liebigs Ann. Chem. 656, 97 (1962).
- 69) H. Feuer und R. M. McMillan, J. Org. Chem. 44, 3410 (1979).
- 70) W. von Philipsborn, Angew. Chem. 83, 470 (1971).
- 71) S. Forsén und R. A. Hoffmann, Acta Chem. Scand. 17, 1787 (1963).
- 72) S. Forsén und R. A. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963).
- 73) H.-O. Kalinowski, Nachr. Chem. Techn. Lab. 32, 874 (1984).
- 74) R. K. Harris und B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London 1978.
- 75) R. A. Bell und J. K. Saunders, Topics Stereochem. 7, 2 (1973).
- 76) H. Saito und K. Nukada, Tetrahedron 22, 3313 (1966).
- 77) E. H. Curzon und O. W. Howarth, J. C. S. Chem. Commun. 1984, 1012.
- 78) V. Lucchini und P. R. Wells, Org. Magn. Reson. 8, 137 (1976).
- 79) C. W. Haigh und R. B. Mallion, J. Mol. Spectroscopy 29, 478 (1969).
- 80) A. A. Bothner-By und S. Castellano, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964).
- 81) N. K. Wilson und J. B. Stothers, J. Magn. Reson. 15, 31 (1974).
- 82) J. W. Emsley, S. R. Salman und R. A. Storey, J. Chem. Soc. B 1970, 1513.
- 83) D. S. Stephenson und G. Binsch, Quantum Chemistry Program Exchange No 365, 1978 (10), Indiana University;
Herrn Dr. Stephenson sei für die Modifikation des Programmes und die Aufbereitung der Daten gedankt.
- 84) G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. 91, 1304 (1969).
- 85) D. A. Kleier und G. Binsch, J. Magn. Res. 3, 146 (1970).
- 86) D. S. Stephenson und G. Binsch, J. Magn. Res. 32, 145 (1978).
- 87) W. B. Jennings, S. Al-Showiman, M. S. Tolley und D. R. Boyd, J. C. S. Perkin II 1975, 1535.
- 88) F. Gaudemar-Bardone und M. Gaudemar, Synthesis 1979, 463.

- 89) E. E. Blaise und A. Courtot, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 35, 580 (1906).
- 90) G. Blanc, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 33, (1905).
- 91) G. Blanc, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] 3, 286 (1908).
- 92) G. Blanc, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] 3, 780 (1908).
- 93) G. Blanc, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 23, 273 (1900).
- 94) J. Colonge und R. Vuillemin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 2235.
- 95) J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 537.
- 96) F. G. Gault, J. E. Germain und J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 1064.
- 97) R. F. B. Cox und S. M. McElvain, Org. Synt. Coll. Vol. II, 272 und 279 (1948).
- 98) J. Kitzing, Chem. Ber. 27, 1578 (1894).
- 99) J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 73, 366 (1951).
- 100) R. Cornubert, Ch. Borrel und A. Maurel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1938, 270.
- 101) L. Rand, W. Wagner, P. O. Warner und L. B. Kovac, J. Org. Chem. 27, 1034 (1962).
- 102) R. E. Ireland und J. A. Marshall, J. Org. Chem. 27, 1615 (1962).
- 103) A. Butenandt und L. A. Suranyi, Chem. Ber. 75, 591 (1942).
- 104) J. Huguet, M. Karpf und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 65, 2413 (1982).
- 105) C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).
- 106) A. A. Millard und M. W. Rathke, J. Org. Chem. 43, 1834 (1978).
- 107) J. E. Horan und R. W. Schießler, Org. Synth. 41, 53 (1961).
- 108) C. P. Klages und J. Voß, Chem. Ber. 113, 2255 (1980).
- 109) E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

- 110) J. E. Starr und R. H. Eastman, J. Org. Chem. 31, 1393 (1966).
- 111) E. J. Corey und J. Kang, J. Am. Chem. Soc. 104, 4724 (1982).
- 112) P. Löw, Dissertation, München 1983.
- 113) R. D. Bach und J. W. Knight, Org. Synth. 60, 63 (1981).
- 114) J. R. Campbell, J. K. N. Jones und S. Wolfe, Can. J. Chem. 44, 2339 (1966).
- 115) G. Berti, B. Macchia und R. Macchia, Tetrahedron Lett. 1965, 3421.
- 116) R. Lombard und G. Heywang, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952, 331.
- 117) G. G. Gargaro, M. A. Loreto, L. Pellacani und P. A. Tardella J. Org. Chem. 48, 2043 (1983).
- 118) A. Knorr, Chemisches Zentralblatt 103, 3156 (1932).
- 119) C. Blomberg und F. A. Hartog, Synthesis 1977, 18.
- 120) L. Lochmann, J. Pospíšil und D. Lim, Tetrahedron Lett. 1966, 257.
- 121) F. J. Kronzer und V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 94, 5750 (1972).
- 122) M. Schlosser und J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973).
- 123) M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 82, 2498 (1960).
- 124) J. Seita, J. Sandström und T. Drakenberg, J. Org. Magn. Res. 11, 239 (1978).
- 125) M. Bullpitt, W. Kitching, D. Doddrell und W. Adcock, J. Org. Chem. 41, 760 (1976).
- 126) F. J. Kronzer und V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 94, 5750 (1972).
- 127) M. Bullpitt, W. Kitching, W. Adcock und D. Doddrell, J. Organomet. Chem. 116, 161 (1976).
- 128) J. Villieras, C. Bacquet, D. Masure und J.-F. Normant, J. Organomet. Chem. 50, C7 (1973).
- 129) J. Villieras, C. Bacquet und J.-F. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 1797.

- 130) R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud und J. Villeras,
Tetrahedron Lett. 1984, 835.
- 131) G. Cainelli, A. Umani Ronchi, P. Grasselli und G. Zubiani,
Tetrahedron 27, 6109 (1971).
- 132) G. Cainelli, N. Tangari und A. Umani Ronchi, Tetrahedron 28,
3009 (1972).
- 133) D. T. Longone und A. H. Miller, Tetrahedron Lett. 1967, 4941.
- 134) H. O. House und W. F. Fischer, J. Org. Chem. 34, 3626 (1969).
- 135) G. W. Gokel, S. A. DiBiase und B. A. Lipisko, Tetrahedron
Lett. 1976, 3495.
- 136) S. A. DiBiase und G. W. Gokel, Synthesis 1977, 629.
- 137) H. M. Walborsky und L. M. Turner, J. Am. Chem. Soc. 94, 2273
(1972).
- 138) E. M. Kaiser und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 33, 3402 (1968).
- 139) J. E. Bartmess, J. Am. Chem. Soc. 102, 2483 (1980).
- 140) C. G. McCarty und D. M. Wieland, Tetrahedron Lett. 1969, 1787.
- 141) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8, Aufl., Bd. 26,
Teil 1, Springer Verlag, Berlin 1975.
- 142) D. Seyferth und F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 79, 515
(1957).
- 143) D. Seyferth und M. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc. 83, 3583
(1961).
- 144) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektros-
kopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- 145) R. R. Fraser und N. Chuaqui-Offermanns, Can. J. Chem. 59,
3007 (1981).
- 146) C. A. Bunnell und P. L. Fuchs, J. Org. Chem. 42, 2614 (1977).
- 147) G. E. Hawkes, K. Herwig und J. D. Roberts, J. Org. Chem. 39,
1017 (1974).
- 148) J. B. Stothers und C. T. Tan, Can. J. Chem. 52, 308 (1974).
- 149) G. Olah und J. L. Grant, J. Am. Chem. Soc. 97, 1546 (1975).

- 150) L. Ernst, Zeitschr. f. Naturforschung 30b, 794 (1975).
- 151) W. Kitching, I. de Jonge, W. Adcock und A. N. Abeywickrema, Org. Magn. Reson. 14, 502 (1980).
- 152) E. Breitmeier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 153) E. L. Motell, D. Lauer und G. Maciel, J. Phys. Chem. 77, 1865 (1973).
- 154) H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, J. Magn. Res. 11, 344 (1973).
- 155) W. Adcock, B. D. Gupta, T. C. Khor, D. Doddrell, D. Jordan und W. Kitching, J. Am. Chem. Soc. 96, 1595 (1974).
- 156) W. Adcock, B. D. Gupta, T. C. Khor, D. Doddrell und W. Kitching, J. Org. Chem. 41, 751 (1976).
- 157) S. Q. A. Rizvi, B. D. Gupta, W. Adcock, D. Doddrell und W. Kitching, J. Organomet. Chem. 63, 67 (1973).
- 158) H. C. Brown, Organic Syntheses via Organoboranes, Wiley, New York 1975.
- 159) Min-Hon Rei, J. Org. Chem. 43, 2173 (1978).

L e b e n s l a u f

Geburtsdatum: 21. Februar 1955

Geburtsort: Moosburg

Eltern: Josef Mehlstäubl, Brauereiarbeiter
Mathilde Mehlstäubl, geb. Kern, Serviererin

Schulbildung: 1961 - 1967 Volksschule St. Lantbert in
Freising
1967 - 1974 Camerloher-Gymnasium in Freising
Mai 1974 Abitur

Grundwehrdienst: Juli 1974 bis September 1975

Studium: WS 1975/76 Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilian-Universität, München
Mai 1978 Diplomchemiker-Vorprüfung
Febr. 1980 Mündliche Diplomprüfung
März bis Dezember 1980
Anfertigung einer Diplomarbeit
unter Anleitung von Prof. Dr. R.
Knorr am Institut für Organische
Chemie der Universität München
Mai 1981 bis September 1984
Anfertigung einer Doktorarbeit
unter Anleitung von Prof. Dr. R.
Knorr

Beruflicher Werdegang: Mai bis Studentische Hilfskraft am Lehr-
Juli 1980 stuhl für Physik der TU München
Weißenstephan
Juli 1981 Wissenschaftlicher Angestellter
bis Juni 1984 bei Prof. Dr. R. Knorr

Sonstiges: 1979 - 1983 Vorstand des "Karate Dojo Freising
e. V."

